ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

XCVIII. BAND, 3./4. HEFT

MIT 22 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1921

Ausgegeben am 27. Juli 1921

Inhalt.

Bücherschau.

Zur Theorie der Katalyse bei homogenen Gasreaktionen.

Von

Karl F. Herzfeld.

(Eingegangen am 25. 4. 21.)

§ 1. Problemstellung.

Sehr häufig wird die Katalyse durch die Annahme erklärt, dass die reagierenden Substanzen mit dem Katalysator Zwischenprodukte bilden und dass die Reaktion auf dem neuen Weg schneller vor sich geht als auf dem direkten. Es ist aber noch nicht untersucht worden, welche allgemeinen Eigenschaften diese Zwischenverbindungen besitzen müssen, um eine Beschleunigung zu ermöglichen[1]). Hier soll versucht werden, dies prinzipiell für die einfachsten denkbaren Fälle anzugeben, wenn auch vielleicht diese einfachen Fälle in Wirklichkeit nicht vorkommen.

Um unsere Aufgabe durchzuführen, brauchen wir eine Theorie, die die Reaktionsgeschwindigkeiten der zu betrachtenden Reaktionen vorher zu berechnen gestattet. Verfasser hat vor einiger Zeit im Anschluss an ältere Arbeiten von Jäger, Goldschmidt, Krüger und Trautz versucht[2]), eine solche Theorie für einfache Gasreaktionen zu entwickeln. Im folgenden Paragraphen soll das für uns Wichtige zusammengefasst werden.

---

[1]) Nach Fertigstellung des Manuskriptes kam mir eine Arbeit von M. Polanyi, Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 142 (1921) zu Gesicht, die einen Teil der hier entwickelten Gedanken enthält. Da dort aber die Fragestellung etwas anders und einige Punkte nicht so ausführlich entwickelt sind, habe ich vorliegende Arbeit nicht geändert.

[2]) K. F. Herzfeld, Ann. d. Phys. **58**, 613 (1919). Dort auch Literatur. Siehe auch M. Polanyi, Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 49 (1920).

§ 2. Die Theorie einfacher Gasreaktionsgeschwindigkeiten.

a) Bimolekulare Reaktion.

Zwei Teilchen der Gase A und B, die in den Konzentrationen c_A und c_B $\left(\frac{\text{Mol}}{\text{ccm}}\right)$ bei der Temperatur T miteinander gemischt sind, können nur reagieren, wenn sie zusammenstossen. Solche Zusammenstösse finden in der Volumeneinheit in der Zahl von

$$N Z c_A c_B \tag{1}$$

$$Z = 2\sigma^2 N \sqrt{2\pi R T \frac{M_A + M_B}{M_A M_B}} \tag{2}$$

in der Sekunde statt.

Hierbei ist N die Zahl der Moleküle im Mol, R die Gaskonstante, M sind die Molekulargewichte $\sigma = \sigma' 10^{-8}$ cm ist die Summe der Radien von A und B.

So ergibt sich für Z

$$Z \sim 3 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{M_A + M_B}{M_A M_B} T}\, \sigma'^2 .$$

Von diesen Zusammenstössen führt aber nur ein Bruchteil zur Verbindung: man erhält diesen Bruchteil durch Multiplikation von drei Faktoren, die folgende Einflüsse ausdrücken:

1. Des sterischen Faktors, der von den geometrischen Verhältnissen der Teilchen herrührt.

2. Eines Faktors, der den Einfluss der spezifischen Wärmen (der Rotation und Schwingung) widergibt.

Diese beiden Faktoren sind kleiner als 1, ändern aber die Grössenordnung höchstens um 2 Zehnerpotenzen.

3. Des massgebenden Faktors von der Form $e^{-\frac{q}{RT}}$. Er rührt daher, dass zur Wirksamkeit des Stosses eine Mindestenergie, die „Aktivierungswärme“ q (aufs Mol gerechnet) nötig ist. Der Faktor drückt aus, dass nur wenig Moleküle bei niederer Temperatur genügend Energie besitzen, um zu reagieren, mit steigender Temperatur aber ihre Zahl stark steigt.

Bei komplizierten Umsetzungen, denen mehrere Reaktionswege zur Verfügung stehen, hat jede Reaktion eine eigene Aktivierungswärme. Jede Reaktion hat auch ihre eigene Gegenreaktion, die im Gleichgewicht die gleiche Geschwindigkeit hat. Nun hat schon Trautz[1])

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 496 (1909).

gezeigt, dass die Differenz der Aktivierungswärmen von Reaktion und Gegenreaktion stets gleich der Wärmetönung der Umsetzung ist. Hat z. B. die Umsetzung

$$A + BC \longrightarrow AB + C$$

die Wärmetönung Q, und ist die Aktivierungswärme der Reaktion

$$A + BC = q_1,$$

die der Gegenreaktion

$$AB + C \longrightarrow A + BC = q_2,$$

so ist

$$-Q = q_1 - q_2. \qquad (3)$$

Über die Grösse q wurden folgende Annahmen gemacht:

I. Wenn die Umsetzung unter Wärmeabgabe erfolgt:

α) $q = 0$, wenn A und B Atome sind,

$$A + B \longrightarrow AB;$$

β) $q = 0$, wenn ein Atom A mit einem Molekül BC reagiert

$$A + BC \longrightarrow AB + C.$$

Diese Annahme wird bei der HBr-Bildung bestätigt, wenn der Wert von 100 Cal. für die Dissoziationswärme des Wasserstoffs richtig ist. Ist dieser Wert zu gross[1]), so müsste man hier $q > 0$ wählen. Wir wollen im Folgenden, um von der speziellen Annahme unabhängig zu sein, $q = \Delta$ setzen, also unter Δ diejenige Aktivierungswärme verstehen, die trotz der positiven Wärmetönung aufzubringen ist, vermuten aber, dass $\Delta = 0$ ist.

γ) $q > 0$, wenn eine doppelte Umsetzung eintritt:

$$AB + CD \longrightarrow AC + BD.$$

Dies zeigt der Fall der Jodwasserstoffbildung, doch hat sich für q noch keine Regelmässigkeit ergeben.

II. Wenn die Umsetzung unter Verbrauch der Wärmemenge Q vor sich geht:

Hier hat sich bisher nur der zu β analoge Fall behandeln lassen, dass ein Atom mit einem Molekül reagiert

$$C + AB \longrightarrow A + BC$$

(speziell

$$H_2 + Br \longrightarrow HBr + Br)$$

und zu der Auffassung geführt, dass $q_2 = Q$ ist. Doch ist nach (3)

---

[1]) J. Franck, P. Knipping und Th. Krüger, Verh. d. d. Phys. Ges. **21**, 728 1919).

dies daran geknüpft, dass im Fall Iβ $q_1 = 0$ ist. Wäre dort

$$q_1 = \Delta > 0,$$

so muss die Aktivierungswärme q_2 der Gegenreaktion um die gleiche Grösse Δ grösser als Q sein,

$$q_2 = Q + \Delta.$$

b) Monomolekularer Zerfall.

Die Annahme Iα über den Stoss zweier Atome ergibt in Verbindung mit der thermodynamischen Gleichgewichtsformel für den Zerfall $AB \longrightarrow A + B$ als Geschwindigkeitskonstante in sec.$^{-1}$:

$$K_0 e^{-\frac{Q}{RT}} = \frac{kT}{h}\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) e^{-\frac{Q}{RT}}, \tag{4}$$

wo $-Q$ die Wärmetönung (für $T = 0$) des Zerfalls ist, ν die Frequenz der Schwingung der Atome gegeneinander. Der Klammerausdruck ist bei nicht zu hoher Temperatur von der Grössenordnung 1 und wird daher im folgenden weggelassen. Es ergibt sich

$$K_0 = \frac{k}{h} T = \frac{1}{4{\cdot}86} \cdot 10^{11}\, T, \tag{5}$$

also von ähnlicher Grössenordnung wie Ziffer 2.

Wir sehen, dass ein endothermes zweiatomiges Molekül bei endlichen Konzentrationen nicht bestehen kann, sondern praktisch sofort zerfällt.

§ 3. Allgemeines über die hier betrachteten Katalysen.

Von den Umsetzungen, die wir nach dem vorhergehenden berechnen können, gehen die exothermen (Iα, Iβ) so schnell vor sich, dass für sie Katalyse praktisch nicht in Betracht kommt. Die langsamen endothermen aber führen zu Stoffen, die im Gleichgewicht nur in geringer Menge vorhanden sind, so dass ihre Bildungsgeschwindigkeit ohne praktisches Interesse scheint. Das wird aber anders, sobald diese Stoffe selbst nur ein notwendiges Zwischenglied für eine weitere Reaktion sind, mit anderen Worten, sobald für sie ein Akzeptor vorhanden ist. So mag der Zerfall von Chlor in Atome für gewöhnlich uninteressant scheinen, wenn aber eine Chlorierung über Atome geht, d. h. der zu chlorierende Stoff alle freien Chloratome sofort wegfängt, für sie ein Akzeptor ist, so bedeutet die Katalysierung des Chlorzerfalls eben eine Katalysierung der Chlorierung.

Wir denken uns also zu unseren Ausgangsstoffen ein einatomiges Gas X als Katalysator in geringer Menge zugesetzt.

Dann erhalten wir an Stelle des einen direkten Schrittes von den Ausgangs- zu den Endstoffen zwei Schritte, den ersten von den Ausgangsstoffen zum Zwischenprodukt, den zweiten vom Zwischenprodukt zum Endprodukt. Bei solchen Folgereaktionen ist stets die (bei gleichen Ausgangskonzentrationen) langsamste Teilreaktion für die Gesamtgeschwindigkeit massgebend. Zur Katalyse ist dann nötig, dass die langsamere der beiden Teilreaktionen schneller geht als die ursprüngliche Reaktion. Am günstigsten ist etwa gleiche Geschwindigkeit der beiden Teilreaktionen.

Wenn wir uns daran erinnern, was wir in § 2 über die massgebende Bedeutung der Aktivierungswärmen gesagt haben, können wir, das Resultat der genaueren Durchrechnung in den §§ 4—7 vorausnehmend, in groben Zügen sagen:

Die langsamere Teilreaktion ist diejenige mit der grösseren Aktivierungswärme. Diese grössere der beiden Teil-Aktivierungswärmen muss kleiner sein als die Aktivierungswärme der unkatalysierten Reaktion. Am günstigsten liegt sie, wenn sie etwa die Hälfte der letzteren ist. Es gibt also eine grösstmöglichste Beschleunigung durch einen einzigen Katalysator. Will man noch stärkere Katalysen erzielen, so muss man mehrere hintereinander wirkende Katalysatoren zusetzen.

Ist eine der beiden neuen Aktivierungswärmen grösser als die Aktivierungswärme der ursprünglichen Reaktion, so gibt es überhaupt keine Katalyse, weil die allein massgebende langsamere Teilreaktionsgeschwindigkeit kleiner ist als die ursprüngliche. In diesem Sinn ist die sonst übliche Auffassung, die Zwischenverbindung müsse unstabil sein, zu modifizieren. Ist die Grösse der Aktivierungswärme (d. h. der Bildungswärme, wenn nach unserer Auffassung $\Delta = 0$) ein Mass für die Stabilität, so muss die Zwischenverbindung allerdings unstabiler sein (eine kleinere Bildungswärme haben) als der Ausgangsstoff, aber stabiler sein als der Endstoff.

Um das durch den im § 4 zu behandelnden Fall zu präzisieren: Der Zerfall

$$AB \longrightarrow A + B$$

wird katalysiert durch die Zerlegung in die zwei Schritte:

$$AB + X \longrightarrow AX + B, \quad AX \longrightarrow A + X.$$

Im unkatalysierten Fall ist die gesamte Zerfallsenergie Q auf einmal aufzubringen. Es geht aber viel schneller, hintereinander die für die einzelnen Schritte nötige Teilenergie aufzubringen.

Man kann sich das bisher Gesagte auch durch ein Bild klarmachen. Wenn man eine steile Wand hinaufklettern soll (eine bestimmte Energiemenge aufbringen soll), so bringt man eine Stufe am besten in der Mitte an. Eine Stufe, die höher liegt als die Wand (Zwischenverbindung mit grösserem Energieinhalt als das Endprodukt, also instabiler als dieses), ermöglicht zwar ein rasches Herabspringen (grosse Zerfallsgeschwindigkeit der Zwischenverbindung), das Erreichen der Stufe ist aber schwieriger als der direkte Schritt (die Bildung der Zwischenverbindung geht langsamer als die direkte Reaktion). Analog liegen die Verhältnisse bei einer Stufe, die tiefer als der Ausgangspunkt liegt, (Zwischenverbindung stabiler als Ausgangsstoff), wo der zweite Schritt der langsamere ist.

§ 4. Katalyse des monomolekularen Zerfalls.

Der primäre Vorgang sei der Zerfall des Moleküls AB in Atome

$$AB \longrightarrow A + B.$$

Er geht mit der Geschwindigkeit

$$K_0 e^{-\frac{Q}{RT}} c_{AB}. \tag{7}$$

Ausserdem sei ein Akzeptor vorhanden, der die Atome A und B sofort nach ihrer Entstehung wegfängt.

Der Katalysator bewirke nun eine Umsetzung nach den Gleichungen

$$AB + X \longrightarrow AX + B,$$

$$AX \longrightarrow A + X.$$

Die erste dieser Teilreaktionen erfolgt nach (1), (2) mit der Geschwindigkeit

$$Z_1 c_X c_{AB} e^{-\frac{q_1}{RT}} \tag{8}$$

wo q_1 die Aktivierungswärme der Umsetzung ist und in Z_1 die entsprechenden Radien σ und Molekulargewichte einzusetzen sind, was aber für die Grössenordnung ohne Einfluss ist.

Die zweite Teilreaktion erfolgt nach (4) mit der Geschwindigkeit

$$K_0 e^{-\frac{Q_2}{RT}} c_{AX} \tag{9}$$

wo Q_2 die Bildungswärme von AX aus den Atomen und daher nach § 2b auch die Aktivierungswärme des Zerfalls ist.

Im stationären Zustand[1]) ist (8) gleich (9), es wird ebensoviel AX gebildet als zerfällt, also

$$Z_1 c_X c_{AB} e^{-\frac{q_1}{RT}} = K_0 e^{-\frac{Q_2}{RT}} c_{AX}. \qquad (10)$$

Das ist eine Bestimmungsgleichung für c_{AX} und c_X, die einzeln nicht gegeben sind, sondern nur ihre Summe c'_X, die Gesamtkonzentration des Stoffes X

$$c'_X = c_{AX} + c_X. \qquad (11)$$

Für die Gültigkeit von (10) ist das Vorhandensein des Akzeptors für die Atome wesentlich, sonst würde AX mit B nach folgender Gleichung zurückreagieren

$$AX + B \longrightarrow AB + X,$$

welcher Vorgang exotherm ist und daher sehr schnell geht, so dass nur ein kleiner Bruchteil von AX zerfällt, die weitaus grösste Menge von AX aber AB zurückbildet. Ist B in der Gleichgewichtskonzentration mit AB oder in höherer vorhanden, so gibt es keine Katalyse.

Aus (10) und (11) erhält man

$$c_{AX} = c'_X \frac{Z_1 c_{AB} e^{-\frac{q_1}{RT}}}{Z_1 c_{AB} e^{-\frac{q_1}{RT}} + K_0 e^{-\frac{Q_2}{RT}}}.$$

Für die katalysierte Zerfallsgeschwindigkeit von AB erhält man durch Einsetzen in (9)

$$\frac{Z_1 c_{AB} K_0 e^{-\frac{q_1 + Q_2}{RT}}}{Z_1 c_{AB} e^{-\frac{q_1}{RT}} + K_0 e^{-\frac{Q_2}{RT}}} c'_X. \qquad (12)$$

An diesem Ausdruck sieht man, dass, wenn einer der beiden Summanden im Nenner stark überwiegt, der andere in der Geschwindigkeit allein stehen bleibt, das heisst eben, dass die langsamere der beiden Reaktionen geschwindigkeitsbestimmend ist. Ist dies die zweite Teilreaktion, so wird (12) zu

$$K_0 e^{-\frac{Q_2}{RT}} c'_X,$$

d. h. die Geschwindigkeit ist von c_{AB} unabhängig.

---

[1]) Die Geschwindigkeit der Einstellung des stationären Zustandes ist im allgemeinen gross gegen (12). Verlangt man z. B., dass c_X den stationären Wert bis auf 5% erreicht hat, so ist die dafür nötige Zeit kleiner als die Zeit, innerhalb deren sich im stationären Zustand die sehr kleine Menge $3c'_X$ von AB umsetzt.

Nach § 2 II und b ist $q_1 + Q_2 = Q + \Delta$, (13) wo Q nach (7) die Bildungswärme von AB aus den Atomen ist. Dann erhält man als Bedingung dafür, dass überhaupt Beschleunigung eintritt, d. h. dass (12) grösser ist als (7)[1])

$$\Delta + RT \lg \frac{c_{AB}}{c'_X} < q_1 < Q - RT \lg \frac{K_0}{Z_1 c'_X} \tag{14}$$

oder: Die Bildungswärme Q_2 von AX, die durch $Q_2 = Q + \Delta - q_1$ gegeben ist, muss den Ungleichungen genügen:

$$Q - RT \lg \frac{c_{AB}}{c'_X} > Q_2 > \Delta + RT \lg \frac{K_0}{Z_1 c'_X}\,. \tag{15}$$

Damit ist das, was wir im § 3 ungefähr sagten, bewiesen.

Natürlich darf die Konzentration c'_X des Katalysators nicht zu klein sein, wenn (14) erfüllbar sein soll. Es muss gelten

$$c'^2_X > \frac{K_0 c_{AB}}{Z_1} e^{-\frac{Q-\Delta}{RT}}\,.$$

Im Gleichgewicht wären die Konzentrationen c^0_A, c^0_B von A und B gegeben durch

$$c^0_A c^0_B = \frac{K_0 c_{AB}}{Z'} e^{-\frac{Q}{RT}},$$

wie man sofort sieht, wenn man die Zerfallsgeschwindigkeit (7) von AB der Bildungsgeschwindigkeit im Gleichgewicht $Z' c^0_A c^0_B$ gleich setzt.

Es muss also sein

$$c'_X > \sqrt{c^0_A c^0_B}\, e^{+\frac{\Delta}{2RT}}.$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt ihren Maximalwert an, d. h. (12) wird am grössten, wenn man die Zwischenverbindung so wählt, dass die beiden Summanden des Nenners gleich werden, also

$$Z_1 c_{AB} e^{-\frac{q_1}{RT}} = K_0 e^{-\frac{Q_2}{RT}} = K_0 e^{\frac{q_1 - Q - \Delta}{RT}}$$

nach (13) oder

$$q_1 = \frac{Q+\Delta}{2} + \frac{RT}{2} \lg \frac{Z_1 c_{AB}}{K_0}, \quad Q_2 = \frac{Q+\Delta}{2} - \frac{RT}{2} \lg \frac{Z_1 c_{AB}}{K_0} \tag{16}$$

gilt, d. h. die Bildungswärme von AX etwa die Hälfte von der von AB ist.

---

[1]) Hier ist Q als gross gegen Δ und $RT \lg \frac{c_{AB}}{c'_X}$, $RT \lg \frac{K_0}{Z_1 c'_X}$ vorausgesetzt.

Die Maximalgeschwindigkeit wird dann

$$\frac{1}{2}\sqrt{Z_1 K_0 c_{AB}} c'_X e^{-\frac{Q+\Delta}{2RT}}. \tag{17}$$

In diesem günstigsten Fall ist das Verhältnis von katalysierter zu unkatalysierter Geschwindigkeit (mit $Z \sim K_0$)

$$\frac{1}{2}\frac{c'_X}{\sqrt{c_{AB}}} e^{\frac{Q-\Delta}{2RT}} \left(c \text{ in } \frac{\text{Mol}}{\text{ccm}}\right).$$

§ 5. Umsetzungen zwischen einem Atom und einem Molekül.

Die direkte Reaktion gehe nach der Gleichung

$$AB + C \longrightarrow AC + B$$

mit der Geschwindigkeit

$$Z_0 c_{AB} c_C e^{-\frac{q_0}{RT}}, \tag{18}$$

wo $q_0 = Q + \Delta_0$ die Aktivierungswärme, $-Q$ die Wärmetönung und Δ_0 nach unserer Vermutung 0 ist.

Der Zusatz des Katalysators zerlegt die Reaktion in zwei Schritte

$$AB + X \longrightarrow AX + B$$
$$AX + C \longrightarrow AC + X.$$

Über das Wegfangen von B durch einen Akzeptor gilt das im vorigen Paragraphen Gesagte. Die Geschwindigkeit der ersten Teilreaktion ist wie in (8)

$$Z_1 c_{AB} c_X e^{-\frac{q_1}{RT}}, \tag{19}$$

die der zweiten Teilreaktion

$$Z_2 c_{AX} c_C e^{-\frac{q_2}{RT}}. \tag{20}$$

Nun können wir die Formeln und die Diskussionen des vorigen Paragraphen sofort übertragen, indem wir überall Q_2 durch q_2, K_0 durch $Z_2 c_C$ ersetzen. Die Gesamtgeschwindigkeit wird

$$\frac{Z_1 Z_2 c_{AB} c_C e^{-\frac{q_1+q_2}{RT}}}{Z_1 c_{AB} e^{-\frac{q_1}{RT}} + Z_2 c_C e^{-\frac{q_2}{RT}}} c'_X. \tag{12'}$$

Je nachdem ob der erste oder der zweite Summand des Nenners überwiegt, ist dies von c_{AB} oder von c_C unabhängig.

Setzt man wieder

$$q_1 + q_2 = Q + \Delta, \tag{13'}$$

so erhält man die Maximalgeschwindigkeit bei

$$q_1 = \frac{Q + \Delta}{2} + \frac{RT}{2} \lg \frac{Z_1 c_{AB}}{Z_2 c_C} \qquad (16')$$

zu

$$\frac{1}{2} \sqrt{Z_1 Z_2 c_{AB} c_C c'_X} \, e^{-\frac{Q+\Delta}{2RT}}. \qquad (17')$$

Der Bereich von q_1, innerhalb dessen Katalyse stattfindet, ist

$$\Delta - \Delta_0 + RT \lg \frac{Z_0 c_{AB}}{Z_2 c'_X} < q_1 < Q + \Delta_0 - RT \lg \frac{Z_0 c_C}{Z_1 c'_X} \qquad (14')$$

mit einer ähnlichen Voraussetzung wie in (14).

§ 6. Katalyse durch zwei Katalysatoren (Wasserdampfkatalyse nach Baker).

Wir wollen noch den Fall untersuchen, dass der Zerfall

$$AB \longrightarrow A + B$$

durch die Anwendung zweier Katalysatoren in drei Schritte zerlegt sei:

$$AB + X \longrightarrow AX + B$$

$$AX + Y \longrightarrow AY + X$$

$$AY \longrightarrow A + Y.$$

Für die ersten beiden Prozesse können wir die Überlegungen des vorigen Paragraphen anwenden, indem wir für C den freien Katalysator Y setzen. Für die Bildungsgeschwindigkeit von AY gilt dann (12'). Diese Bildungsgeschwindigkeit muss im stationären Zustand gleich der Zerfallsgeschwindigkeit von AY sein, also gilt, wenn q_3 die Bildungswärme von AY aus den Atomen ist, entsprechend (10)

$$\frac{Z_1 Z_2 e^{-\frac{q_1+q_2}{RT}}}{Z_1 c_{AB} e^{-\frac{q_1}{RT}} + Z_2 c_Y e^{-\frac{q_2}{RT}}} c_{AB} c'_X c_Y = K_0 e^{-\frac{q_3}{RT}} c_{AY}. \qquad (21)$$

Wir wollen zur besseren Übersicht (21) nicht auflösen, sondern begnügen uns damit, folgende Fälle zu unterscheiden:

a) Der erste Summand im Nenner ist grösser als der zweite. Dann wird der linke Ausdruck

$$Z_2 e^{-\frac{q_2}{RT}} c'_X c_Y$$

entsprechend (8) und die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit wird ent-

sprechend (12)

$$\frac{K_0 Z_2 e^{-\frac{q_2+q_3}{RT}}}{Z_2 c'_X e^{-\frac{q_2}{RT}} + K_0 e^{-\frac{q_3}{RT}}} c'_X c'_Y. \tag{22}$$

Ist dann noch die zweite Reaktion schneller als die dritte, so wird dies

$$K_0 e^{-\frac{q_3}{RT}} c'_Y,$$

also unabhängig von der Konzentration des ersten Katalysators, allerdings auch unabhängig von der Konzentration von AB, doch kann Proportionalität mit dieser letzteren vorgetäuscht werden, wenn die der zweite Katalysator Y durch AB als Verunreinigung mit in die Reaktion gebracht wird und daher $c'_Y \sim c_{AB}$ ist. Setzt man die Konzentration von X aber sehr stark herab, so wird der zweite Summand im Nenner von (22) grösser als der erste, d. h. die zweite Reaktion wird als langsamste geschwindigkeitsbestimmend, die Gesamtgeschwindigkeit nimmt mit c'_X ab, bis c'_X so klein geworden ist, dass X nicht mehr katalysiert und der Abbau von AB direkt durch Y erfolgt.

b) Der zweite Summand im Nenner von (21) ist grösser als der erste. Dann wird (21)

$$Z_1 e^{-\frac{q_1}{RT}} c'_X c_{AB} = K_0 e^{-\frac{q_3}{RT}} c_{AY}$$

und die linke Seite, d. h. die erste der drei Reaktionen, ist geschwindigkeitsbestimmend, unabhängig von c'_Y; erst wenn dieses genügend klein wird, tritt der Fall a) ein.

Baker[1]) hat gefunden, dass eine Reihe von Reaktionen bei extremer Trocknung sehr stark verlangsamt werden, während bei grösseren Wasserdampfmengen die Geschwindigkeit von der Wasserdampfmenge unabhängig ist.

Setzen wir in diesen Fällen ähnliche Verhältnisse wie die hier besprochenen voraus, so ist ausser dem Wasserdampf noch mindestens ein weiterer Katalysator anzunehmen. Hierbei kann der Wasserdampf entweder an der ersten Umsetzung teilnehmen (Fall a), Wasserdampf X), dann ist diese die schnellste, die letzte die langsamste. Oder der Wasserdampf ist der zweite Katalysator (Y, Fall b)), dann ist die erste Reaktion geschwindigkeitsbestimmend.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **65**, 611 (1894).

§ 7. Doppelte Umsetzung.

Die Reaktion

$$AB + CD \longrightarrow AC + BD \quad (\text{z. B. } H_2 + J_2 \longrightarrow 2HJ)$$

verläuft mit der Geschwindigkeit

$$Zc_1 c_2 e^{-\frac{q_0}{RT}} \tag{23}$$

wobei c_1 sich auf AB, c_2 auf CD bezieht und wir q_0 nach § 2, I γ nicht berechnen können: Wir fragen, ob wir durch Zusatz eines Katalysators X den Zerfall von AB in Atome so beschleunigen können, dass der neue Weg schneller geht als (23).

Dann geht die Reaktion in folgenden Stufen

$$AB + X \longrightarrow AX + B \quad (H_2 + X \longrightarrow HX + H)$$

mit der Geschwindigkeit

$$Z_1 c_1 c_X e^{-\frac{q_1}{RT}}. \tag{24}$$

B reagiert sofort mit CD und zwar unter Wärmeabgabe (§ 2 I β)

$$B + CD \longrightarrow BD + C \quad (\text{z. B. } H + J_2 \longrightarrow HJ + J)$$

mit der Geschwindigkeit

$$Z_2 c_2 c_B. \tag{25}$$

Das Atom C möge nun nicht mit merkbarer Geschwindigkeit mit AB reagieren, dagegen kann es eventuell das unstabilere AX nach folgender Gleichung abbauen

$$AX + C \rightarrow AC + X$$

und zwar mit der Geschwindigkeit

$$Z_3 c_{AX} c_C e^{-\frac{q_2}{RT}}. \tag{26}$$

Ausserdem zerfällt aber AX nach der Gleichung

$$AX \longrightarrow A + X$$

mit der Geschwindigkeit

$$K_0 c_{AX} e^{-\frac{q_3}{RT}} \tag{27}$$

worauf A sofort CD angreift und unter Wärmeabgabe AD bildet

$$A + CD \longrightarrow AC + D$$

$$Z_4 c_2 c_A. \tag{28}$$

Das freie Atom D vereinigt sich gelegentlich bei einem Zusammentreffen mit freien C-Atomen zu CD (Geschwindigkeit $Z_5 c_C c_D$). Die

direkten Vereinigungen von C mit A, D mit B sowie A mit X und B kommen nicht in Betracht.

Setzt man nun an, dass im stationären Zustand die Zahl der freien Atome A, B, C, D, konstant sein soll, so ergibt sich schliesslich als Bildungsgeschwindigkeit von AC (oder BD)

$$\frac{Z_1 c_1 c'_X e^{-\frac{q_1}{RT}} \left(K_0 e^{-\frac{q_3}{RT}} + Z_3 c_C e^{-\frac{q_2}{RT}} \right)}{Z_1 c_1 e^{-\frac{q_1}{RT}} + K_0 e^{-\frac{q_3}{RT}} + Z_3 c_C e^{-\frac{q_2}{RT}}}. \tag{29}$$

Das letzte Glied des Nenners lässt sich nun deshalb nicht angeben, weil c_C von den Anfangsbedingungen abhängt. Wohl aber lässt sich sagen:

Wenn von drei Geschwindigkeiten (24), (26), (27) nicht (24) die grösste ist, wird (29) ungefähr

$$Z_1 c_1 c'_X e^{-\frac{q_1}{RT}}. \tag{30}$$

Wenn (24) $>$ (27) $>$ (26), wird es

$$K_0 c'_X e^{-\frac{q_3}{RT}}, \tag{31}$$

nur wenn (24) $>$ (26) $>$ (27), lässt sich das Resultat nicht angeben.

Nun ist nach den Betrachtungen im § 4 der höchste Wert, den die Geschwindigkeit der Nachbildung der Atome A und B erreichen kann (unter Weglassung von Δ_0)

$$\frac{1}{2} \sqrt{K_0 Z_1 c_1 c'_X}\, e^{-\frac{Q_0}{2RT}}. \tag{32}$$

(Q_0 Bildungswärme von AB aus den Atomen.)

Diese Geschwindigkeit der Atombildung ist aber hier das Wesentliche, da (30) und (31) mit der Formel (12) identisch sind.

Wir könnten also durch einen Katalysator auf diesem Wege günstigstenfalls nur dann Beschleunigung erzielen, wenn (32) grösser ist als (23), worüber sich wegen unserer Unkenntnis von q_0 in (23) nichts allgemeines sagen lässt.

§ 8. Anwendungen auf die Erfahrung.

Inwieweit sich unsere Betrachtungen auf die Erfahrung anwenden lassen, ist schwer zu sagen. Direkte Beobachtungen des in § 3 behandelten Zerfalls in freie Atome sind wohl nicht zu erwarten, doch mag es Reaktionen geben, für die die massgebende Geschwindigkeit der Zerfall des einen Reaktionsteilnehmers in Atome ist, die dann mit

sehr viel grösserer Geschwindigkeit weiterreagieren. In solchen Fällen sind die Überlegungen von § 3 anwendbar. Ein durchgerechnetes Beispiel gibt § 7. Leider sind Gaskatalysen kaum gemessen.

Das allgemeine Resultat aber, dass die Zwischenverbindungen in ihrer Aktivierungswärme und daher (mit einer gewissen Annäherung) in ihrem Energieinhalt zwischen den Ausgangs- und Endstoffen liegen müssen, wird man vielleicht auch auf Katalysen im homogenen flüssigen System und auf heterogene Katalysen übertragen dürfen. So pflegte man bei Chlorierungen organischer Stoffe zur Reaktionsbeschleunigung etwas Jod zuzusetzen. Hierbei gilt Chlorjod als Zwischenverbindung. Dessen Zerfallswärme in Atome ist aber kleiner als die des Chlormoleküls.

Die zahlreichen gemessenen Katalysen können wir infolge unserer Unkenntnis des Reaktionsmechanismus nicht deuten.

Zusammenfassung.

Es wird die Frage behandelt, warum eine Reaktion über Zwischenprodukte schneller geht als auf dem direkten Weg. Da die bei gleichen Konzentrationen langsamste aller Teilreaktionen geschwindigkeitsbestimmend ist, muss diese langsamste Teilreaktion schneller sein als die ursprüngliche, wenn Katalyse eintreten soll. Nach einer kurzen Zusammenfassung des bisher theoretisch über Gasreaktionen Bekannten wird eine Anwendung auf solche Reaktionen gemacht, bei denen einzelne Atome frei werden. Dann ist zur Katalyse notwendig, dass bei nicht zu kleiner Konzentration des Katalysators die Aktivierungswärme des Zwischenproduktes (d. h. im wesentlichen seine Bildungswärme aus Atomen) wesentlich kleiner ist als die des Ausgangsstoffes, im günstigsten Fall ist sie ungefähr die Hälfte. Es gibt daher eine obere Grenze für diejenige Beschleunigung, die sich bei nicht zu hoher Konzentration mit einem einzigen Katalysator erreichen lässt.

Beispiele, auf die sich die Überlegungen anwenden liessen, liegen nicht vor.

München, Chem. Lab. d. bayr. Akad. d. Wiss.,
physik.-chem.-Abt. April 1921.

Die Lichtbrechung bei übereinstimmenden Temperaturen.

Von

W. Herz.

(Eingegangen am 25. 5. 21.)

Von Smith[1]) ist vor einigen Jahren auf Grund der Clausius-Mosottischen Molekelraumformel und einiger Beziehungen der kritischen Daten abgeleitet worden, dass alle Stoffe bei ihrer kritischen Temperatur den gleichen Brechungsquotienten besitzen, der 1·126 betragen soll. Zu demselben Resultat ist nur wenige Zeit nachher Prud'homme[2]) ebenfalls gelangt, und schliesslich haben mich[3]) vor ganz kurzem ähnliche Rechnungen auch zu diesem Ergebnis geführt. Die letztere Tatsache veranlasste mich, eine kritische Prüfung des experimentellen Materials in mehrfacher Hinsicht vorzunehmen.

Zur Feststellung der Richtigkeit seiner Überlegungen ging Smith davon aus, dass das spezifische Brechungsvermögen einer Substanz unabhängig von der Temperatur konstant sein soll, dass also

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}=\frac{n_c^2-1}{n_c^2+2}\cdot\frac{1}{d_c}$$

gesetzt werden kann, wo n den Brechungsquotienten und d die Dichte bei einer beliebigen Temperatur und n_c und d_c die entsprechenden Grössen bei der kritischen Temperatur bedeuten. Wenn für einen Stoff n, d und d_c bekannt sind, so ist n_c berechenbar. Im ganzen führt Smith 32 Beispiele an, bei denen er n_c angibt, und zwar 7 Gase und 25 Flüssigkeiten. Die grösste Abweichung vom theoretischen Werte

---

[1]) Proc. R. Soc. London **87** (1912) Ser. A. 366; vgl. auch Aubel, Physik. Zeitschr. **14**, 302 (1913).

[2]) Journ. de chim. phys. **11**, 589 (1913).

[3]) Zeitschr. Elektrochem. **27** (1921), im Druck.

beträgt 6%, während der Fehler bei 23 Fällen (darunter 5 Gase) unter 2% liegt. Man wird diese Übereinstimmung als eine durchaus befriedigende bezeichnen können. Auffällig ist, dass im allgemeinen bei Flüssigkeiten die Differenz nur dann unter 2% beträgt, wenn der Brechungsquotient bei Zimmertemperatur zwischen 1·22 und 1·47 liegt, was bei einer erheblichen Zahl von Flüssigkeiten zutrifft.

Mich interessierte zunächst die Frage, inwieweit die Forderung der Konstanz des Brechungsquotienten gleich 1·126 erhalten bleibt, wenn man die oben benutzte Funktion

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d},$$

welche bekanntlich Lorenz und Lorentz (1880) auf allerdings teilweise hypothetischem Boden abgeleitet haben, durch die Gladstone-Dale sche Formel

$$\frac{n-1}{d}$$

ersetzt, die freilich keine theoretische Begründung besitzt, aber viel einfacher ist. Man hat es häufig, wenn auch wohl nicht mit vollem Recht, als einen tatsächlichen Vorteil der Lorenz-Lorentz schen Formel bezeichnet, dass ihre Gültigkeit auch beim Wechsel des Aggregatzustandes erhalten bleibt, während der Gladstone-Dale sche Ausdruck in verschiedenen Aggregatzuständen bei dem gleichen Stoffe einen anderen Wert annimmt[1]. Da aber bei der kritischen Temperatur der flüssige und gasförmige Zustand zusammenfallen, erschien mir dieser Umstand gerade als besonders geeignet für die Prüfung der Gladstone-Daleschen Formel. Bedenklich dagegen erschien mir, dass sowohl Smith wie Prud'homme bei ihrer Ableitung die Clausius-Mosotti sche Theorie benutzt hatten, die ja aufs engste mit dem Lorenz-Lorentz schen Ausdruck verknüpft ist.

Zur Berechnung von n_c nach Gladstone-Dale dienten mir die Gleichungen

$$\frac{n-1}{d}=\frac{n_c-1}{d_c},$$

$$n_c-1=(n-1)\frac{d_c}{d}.$$

Die benutzten Brechungsquotienten beziehen sich immer auf die D-Linie. Ich gebe zuerst die 5 Gase an, bei denen Smith nach der Lorenz-Lorentzschen Formel n_c-Werte berechnete, die von 1·126 um

[1] Diese in den alten Abhandlungen vertretene Auffassung steht jedoch in Widerspruch mit den Tatsachen (vgl. Drucker, Handw. d. Naturw. IV, 1038ff.).

weniger als 2 % differieren. Die Indizes bei d und n bedeuten die Temperatur.

	d_0	n_0	d_c	n_c berechnet nach Gladstone-Dale	% Abweichung von 1·126
Sauerstoff . .	0·0014291	1·000271	0·65	1·123	0·27
Äthylen . .	0·0012509	1,000723	0·21	1·121	0·45
CO_2 . . .	0·001965	1·000449	0·464	1·106	1·8
SO_2	0·0028614	1·000686	0·52	1·125	0·09
N_2O	0·00019689	1·000516	0·454	1·119	0·54

Die Gladstone-Dale sche Formel leistet hier ungefähr das gleiche wie die von Lorenz-Lorentz.

Es folgen die 2 schlechter stimmenden Gase:

	d_0	n_0	d_c	n_c berechnet nach Gladstone-Dale	% Abweichung von 1·126
Chlorwasserstoffgas .	0·0016282	1·000447	0·61	1·167	3·6
Bromdampf . . .	0·0071412	1·001132	1·18	1·187	5·4

Bei Smith betragen die beiden Abweichungen 4·2 und 6·0 %.

Nun lasse ich eine Tabelle von Flüssigkeiten folgen, bei denen der Brechungsquotient für gewöhnliche Temperaturen zwischen 1·22 und 1·41 liegt, und wo ich n_c nach Gladstone-Dale berechnet habe.

Äthylacetat . .	$n_{18\cdot9} = 1·37216$	$d_{18\cdot9} = 0·8946$	$d_c = 0·3077$	$n_c = 1·128$
Äthyläther . . .	$n_{20} = 1·3538$	$d_{20} = 0·7141$	$d_c = 0·2625$	$n_c = 1·130$
Propylacetat . .	$n_{20} = 1·38438$	$d_{20} = 0·8856$	$d_c = 0·2957$	$n_c = 1·128$
Äthylalkohol . .	$n_{20} = 1·36232$	$d_{20} = 0·8000$	$d_c = 0·2755$	$n_c = 1·125$
Äthylbutyrat . .	$n_{18} = 1·39313$	$d_{18} = 0·8807$	$d_c = 0·276$	$n_c = 1·123$
Äthylformiat . .	$n_{20} = 1·35985$	$d_{20} = 0·9164$	$d_c = 0·3232$	$n_c = 1·127$
Acetonitril . . .	$n_{16\cdot5} = 1·34596$	$d_{16\cdot5} = 0·7828$	$d_c = 0·2371$	$n_c = 1·105$
Essigsäure . . .	$n_{20} = 1·37182$	$d_{20} = 1·0495$	$d_c = 0·3506$	$n_c = 1·124$
Hexan	$n_{20} = 1·37536$	$d_{20} = 0·6603$	$d_c = 0·2344$	$n_c = 1·133$
Oktan	$n_{15\cdot1} = 1·4007$	$d_{15\cdot1} = 0·7074$	$d_c = 0·2327$	$n_c = 1·132$
Methylacetat . .	$n_{20} = 1·35935$	$d_{20} = 0·9244$	$d_c = 0·3252$	$n_c = 1·126$
Pentan	$n_{15\cdot7} = 1·3581$	$d_{15\cdot7} = 0·6251$	$d_c = 0·2323$	$n_c = 1·133$
Propionitril . .	$n_{14\cdot6} = 1·36888$	$d_{14\cdot6} = 0·7822$	$d_c = 0·2401$	$n_c = 1·113$
Propylalkohol .	$n_{20} = 1·38543$	$d_{20} = 0·8044$	$d_c = 0·2734$	$n_c = 1·131$
Sauerstoff . . .	$n_{-181} = 1·221$	$d_{-181} = 1·124$	$d_c = 0·65$	$n_c = 1·128$
Schwefeldioxyd .	$n_{15} = 1·351$	$d_{15} = 1·359$	$d_c = 0·52$	$n_c = 1·134$
Wasser	$n_{20} = 1·33292$	$d_{20} = 0·9982$	$d_c = 0·329$	$n_c = 1·110$

Die Übereinstimmung der Grösse von n_c kann als befriedigend gelten; die grösste Abweichung vom theoretischen Werte 1·126 beim Acetonitril ist noch nicht ganz 1·9 %.

Werden aber die Brechungsquotienten bei Zimmertemperatur grösser als 1·41, so treten etwas erheblichere Unterschiede auf, und zwar etwa in der Weise, dass dem grösseren Brechungsquotienten eine grössere Differenz des n_c-Wertes von 1·126 zukommt; doch ist eine wesentliche Annäherung an die theoretische Zahl auch in diesen Fällen deutlich.

Äthylidenchlorid	n_{20} = 1·41655	d_{20} = 1·1743	d_c = 0·419	n_c = 1·149
Hexamethylen	$n_{16·6}$ = 1·42806	$d_{16·6}$ = 0·7810	d_c = 0·2735	n_c = 1·150
Äthylenchlorid	n_{20} = 1·44432	d_{20} = 1·2521	d_c = 0·419	n_c = 1·149
Tetrachlor-Kohlenstoff	n_{15} = 1·471	d_{15} = 1·5926	d_c = 0·5576	n_c = 1·165
Zinntetrachlorid	n_{20} = 1·512	d_{20} = 2·231	d_c = 0·7419	n_c = 1·170
Benzol	n_{20} = 1·50144	d_{20} = 0·8791	d_c = 0·3045	n_c = 1·174
Chlorbenzol	n_{20} = 1·52479	d_{20} = 1·1066	d_c = 0·3654	n_c = 1·174
Brombenzol	n_{20} = 1·55977	d_{20} = 1·4914	d_c = 0·4853	n_c = 1·182
Brom	n_{15} = 1·659	d_{15} = 3·120	d_c = 1·18	n_c = 1·249

Die grösste Abweichung beim Brom beträgt etwa 10%, während Smith nach Lorenz-Lorentz 6% Unterschied fand. Hier könnte man also vielleicht der letzteren Formel einen kleinen Vorzug vor der Gladstone-Dale schen zugestehen.

Von Flüssigkeiten mit kleinerem Brechungsquotienten als 1·22 hat Smith nur das Kohlendioxyd geprüft und findet dabei eine Abweichung von 2·2%. Ich finde nach Gladstone-Dale sogar noch eine etwas bessere Übereinstimmung:

Kohlendioxyd	$n_{15·5}$ = 1·192	$d_{15·5}$ = 0·863	d_c = 0·464	n_c = 1·103

Abweichung 2%.

Etwas grösser ist die Differenz bei:

Stickstoff	n_{-190} = 1·205	d_{-190} = 0·7851	d_c = 0·315 (?)	n_c = 1·082
Stickoxydul	n_{16} = 1·193	d_{16} = 0·870	d_c = 0·454	n_c = 1·101

wo sich der Unterschied auf 3·9 und 2·2% beläuft. Nach Lorenz-Lorentz berechnet würde n_c für Stickstoff 1·080 und für Stickoxydul 1·099 betragen, also kaum gegen die Gladstone-Dale schen Berechnungen geändert sein.

Abschliessend kann man wohl sagen, dass die Forderung, dass der Brechungsquotient für alle Stoffe bei der kritischen Temperatur 1·126 betragen soll, in vielen Fällen sehr gut, in anderen angenähert bestätigt wird. Besonders gut stimmt es bei Flüssigkeiten, deren Brechungsquotienten bei Zimmertemperatur zwischen 1·22 und 1·41 liegen. Die Lorenz-Lorentz sche und die Gladstone-Dale sche Formel für das spez. Brechungsvermögen leisten dabei ungefähr das

gleiche. Dass die Konstanz des Brechungsquotienten bei der kritischen Temperatur keine vollständige, sondern nur eine mehr oder minder angenäherte ist, hat seinen Grund darin, dass die zur Ableitung benutzten Beziehungen der kritischen Daten ebenfalls nur bedingt gelten.

Bekanntlich ist das Verhältnis der Dichte beim Siedepunkte d_s zu d_c durchschnittlich konstant gleich 2·66[1]), und verbinden wir diese Tatsache mit der Konstanz des Brechungsquotienten n_c, so folgt, dass auch der Brechungsquotient beim Siedepunkt n_s für alle Stoffe den gleichen Wert haben muss. Denn es ist

$$\frac{n_c - 1}{d_c} = \frac{n_s - 1}{d_s},$$

$$\frac{n_s - 1}{n_c - 1} = \frac{d_s}{d_c} = 2{\cdot}66,$$

$$n_s = 1{\cdot}335\,.$$

Ein entsprechendes Resultat kommt natürlich auch mit dem Lorenz-Lorentzschen Ausdruck heraus. Dass dieses Ergebnis tatsächlich angenähert für solche Stoffe zutrifft, bei denen n_c nahezu gleich 1·126 ist, lehrt die folgende Zusammenstellung:

	d_s	n_s
Acetaldehyd	0·8300	1·345
Äthyläther	0·7141	1·345
Propylacetat	0·7917	1·344
Äthylalkohol	0·7364	1·333
Essigsäure	0·9380	1·332
Hexan	0·6112	1·347
Oktan	0·6108	1·346
Pentan	0·6082	1·348
Methylacetat	0·8800	1·342
Wasser	0·9584	1·320

Dagegen treten natürlich Abweichungen bei denjenigen Flüssigkeiten auf, für die auch n_c beträchtliche Unterschiede zeigte, und zwar werden die Differenzen hier verhältnismässig sehr stark sein können, erstens weil bei unserer Ableitung von n_s das doch nur ungefähr zutreffende Verhältnis von d_s zu d_c als konstant eingesetzt wurde und zweitens weil das zur Erreichung des konstanten Brechungsquotienten n_s zur Verfügung stehende Temperaturintervall zwischen Zimmer- und Siedetemperatur viel kleiner als bei der kritischen Temperatur ist. Immerhin kann man auch in diesen Fällen ein Herabgehen der bei

[1]) Vgl. Lorenz, Zeitschr. f. anorg. Chemie **94**, 240 (1916).

Zimmertemperatur viel grösseren Brechungsquotienten und damit eine Annäherung an den „theoretischen n_s-Wert“ feststellen.

Zinntetrachlorid . . .	$d_s = 1{\cdot}9805$	$n_s = 1{\cdot}454$
Brom	2·9483	1·623

Ebenso muss auch der Brechungsquotient der passenden Flüssigkeiten beim Schmelzpunkte einen konstanien Wert haben; denn wenn der Brechungsquotient beim Schmelzpunkte n_e und die dazu gehörige Dichte d_e genannt werden, ist wiederum

$$\frac{n_c - 1}{d_c} = \frac{n_e - 1}{d_e},$$

$$\frac{n_e - 1}{n_c - 1} = \frac{d_e}{d_c}.$$

$\frac{d_e}{d_c}$ ist durchschnittlich gleich 3·1 und damit wird

$$n_e = 1{\cdot}391 .$$

Zur Prüfung dieser Beziehung ist leider nur ein kleines Material vorhanden, da die Dichten beim Schmelzpunkte für die geeigneten Flüssigkeiten meist nicht bekannt sind. Aber bei der Essigsäure, wo die Forderung geprüft werden kann, trifft sie einigermassen zu:

Essigsäure . . $d_e = 1{\cdot}0516$ $n_e = 1{\cdot}379$.

(Wasser ist wegen der bekannten Dichteanomalie für unseren Zweck nicht geeignet).

Die gleichen Betrachtungen wie für den Siede- und Schmelzpunkt gelten natürlich auch für andere übereinstimmende Temperaturen.

Zusammenfassung.

Das Tatsachenmaterial bestätigt innerhalb gewisser Grenzen, dass bei der kritischen Temperatur der Brechungsquotient für alle Stoffe den gleichen Wert 1·126 annimmt (Smith, Prud'homme). Dabei leisten die Gleichungen von Lorenz-Lorentz und Gladstone-Dale für das spez. Brechungsvermögen ungefähr dasselbe. Auch bei anderen vergleichbaren Temperaturen nähern sich die Brechungsquotienten konstanten Werten an, doch können hier die Unterschiede erheblicher werden.

Breslau, Universität, Physikalisch-chemische Abteilung.
Mai 1921.

Zum Kristallbau des Eisens und Stahls.

Von

Arne Westgren und Axel E. Lindh.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 5. 21.)

I. Einleitung.

Nachdem F. Osmond die Allotropie des Eisens festgestellt hatte, wandte er sich der Aufgabe zu, die Eisenmodifikationen kristallographisch zu kennzeichnen[1]. Zum Teil waren seine diesbezüglichen Bestrebungen dadurch veranlasst, dass er Unterschiede zwischen den verschiedenen Formen des Eisens herausfinden wollte. Möglicherweise liess sich dadurch die schwierige Frage lösen, ob das Eisen innerhalb des Temperaturgebiets 750°—860° C., das sog. β-Eisen, als eine besondere Modifikation angesehen werden darf.

Zu diesem Zweck wurde Eisenchlorid bei verschiedenen Temperaturen mit Wasserstoff oder Zinkdampf reduziert und die entstandenen Eisenkriställchen unter dem Mikroskop untersucht. Es ergab sich, dass sämtliche Eisenmodifikationen regulär kristallisieren. Zwischen α- und β-Eisen konnte kein Unterschied entdeckt werden; diese Formen kristallisierten beide in Hexaedern. Das γ-Eisen tritt aber in Kombinationen von Hexaedern und Oktaedern auf.

Die Kristalle, die in dieser Weise untersucht wurden, waren selbstverständlich sehr winzig, und es wurde deshalb von H. Le Chatelier in Frage gestellt, ob das γ-Eisen nicht in der Tat in Rhomboedern kristallisiert, die von Osmond irrtümlich für Würfel gehalten wurden.

---

[1]) Ann. des Mines IX., **17**, 110 (1900); **18**, 113 (1900).

Um diesem Einwand zu begegnen, nahm Osmond im Verein mit G. Cartaud die kristallographischen Beobachtungen wieder auf[1]). Vor allem wurden dabei die Gleitlinienmuster beobachtet, die beim Aufdrücken einer feinen Spitze auf die Begrenzungsflächen der Eisenkristalle entstehen. Diese neue Untersuchung ergab eine völlige Bestätigung der früheren Ergebnisse.

Gegen die Meinung, dass die allotropen Formen des Eisens notwendig verschiedenen Kristallsystemen angehören müssen, betonten Osmond und Cartaud am Ende der erwähnten Arbeit, dass die sämtlichen Eisenmodifikationen ganz gut regulär sein und dennoch verschiedenen Kristallbau besitzen können. Das reguläre Krystallsystem umfasst nämlich, wie bekannt, drei verschiedene Klassen, eine, deren Gitter einfach kubisch ist, eine mit raumzentriertem Gitter und eine mit flächenzentriertem kubischem Gitter. Es schien Osmond und Cartaud wahrscheinlich, dass das α-Eisen einfach kubisch ist, indem das Gitter des γ-Eisens dem flächenzentrierten Typus angehört. Das β-Eisen sollte demnach ein raumzentriertes kubisches Gitter besitzen.

Diese Vermutung wurde vor fünfzehn Jahren geäussert. Es schien wohl damals kaum die Möglichkeit zu bestehen, dass eine derartige Hypothese betreffs der Atomlagerung in Kristallen einst experimentell geprüft werden könnte. Mittels der neuen röntgenographischen Kristalluntersuchungsmethoden, die auf die glänzenden Entdeckungen von Laues und Braggs begründet sind, kann aber eine derartige Prüfung ziemlich leicht durchgeführt werden.

Die folgende Arbeit ist eben ein Bericht über eine Anwendung dieser neuen Methoden auf die Erforschung des Kristallbaus der Eisenmodifikationen. Es hat sich dadurch erwiesen, dass die Annahme von Osmond und Cartaud, dass das γ-Eisen flächenzentriertes kubisches Gitter besitzt, richtig ist. Betreffs des β-Eisens ist ihre Vermutung auch zutreffend gewesen. Das α-Eisen hat aber kein einfach kubisches Gitter, sondern einen mit dem β-Eisen völlig identischen Bau. Es scheint uns dadurch ein einwandfreier Beweis dafür gegeben zu sein, dass das α- und das β-Eisen, wie es schon früher viele Forscher gemeint haben, eine und dieselbe Modifikation des Eisens darstellen. Der vielumstrittene kritische Punkt A_2 und die Trennungslinie zwischen den α- und β-Gebieten in den Zustandsdiagrammen der Eisenlegierungen würden also wegfallen.

Durch die Untersuchung gehärteter Stahlproben wurde auch Aus-

[1]) Journal Iron and Steel Inst. 71, 444 (1906).

kunft über die Gefügebestandteile Martensit und Austenit gewonnen. Es wurde dadurch die übliche Auffassung bestätigt, dass der Martensit α-Eisen und der Austenit γ-Eisen enthält.

II. Die Kristalluntersuchungsmethode nach Debye und Scherrer.

Um die von v. Laue oder Bragg angegebenen Methoden anwenden zu können, muss man, wie bekannt, gut ausgebildete, nicht allzu kleine Kristalle haben. Da es mit Schwierigkeiten verknüpft ist, derartige Kristalle von Metallen, besonders, wenn sie rein sein sollen, zu erhalten, sind die erwähnten Methoden zur Untersuchung der Kristallform der Metalle nicht so gut geeignet. Zu diesem Zweck ist das von P. Debye und P. Scherrer[1]) und später unabhängig von ihnen von A. W. Hull[2]) ausgearbeitete Verfahren indessen gut anwendbar. Es gründet sich, wie bekannt, auf die Beobachtung der Interferenzstrahlung, die bei dem Auffallen praktisch monochromatischen Röntgenlichtes auf regellos orientierte Kristallteilchen entsteht.

Da die Metalle gewöhnlich aus dicht aneinander gelagerten, sehr kleinen Kristallen aufgebaut sind, schien uns die von Debye und Scherrer angegebene Methode ohne weiteres auf zusammenhängende Metallpräparate anwendbar zu sein. Experimentelle Prüfung hat diese Annahme bestätigt. Es ist also nicht nötig, die Metalle vor der Untersuchung fein zu zerteilen, wie es Debye und Scherrer bei ihren Beobachtungen an Wolfram und Aluminium, und Hull bei der Untersuchung anderer Metalle getan haben. Die meisten Metallpräparate können ganz gut in Form dünner Stäbchen oder als Draht untersucht werden.

Im Grunde ist das Debye-Scherrersche Verfahren nur als eine Abänderung der Braggschen Methode zu betrachten. Bei Beobachtungen an einem Haufen regellos orientierter Kristallteilchen erhält man in einer und derselben Aufnahme sämtliche Interferenzen, die bei Untersuchung eines grösseren Kristalls nacheinander und in jedem Falle nur bei einer gewissen Orientierung des Kristalls bezüglich des einfallenden Lichtes hervorgerufen werden. Voraussetzung ist jedenfalls im vorigen Falle, dass die Teilchen hinreichend klein sind, so dass sämtliche Lagen der Kristalle, bei denen Interferenzstrahlung erzeugt werden kann, wirklich vorkommen.

---

[1]) Nachr. der K. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl., 27. Feb. 1915; Phys. Zeitschr. **17**, 277 (1916); **18**, 291 (1917); 483 (1917).

[2]) Phys. Review (II) **9**, 84 (1917); **10**, 661 (1917).

In beiden Fällen kann die Interferenzstrahlung schematisch als von den Atomnetzebenen reflektiertes Licht angesehen werden. Es kommt also auch bei Verwertung der Debye-Scherrer schen Spektrogramme die Bragg sche Formel zur Anwendung

$$n\lambda = 2\,d \sin\frac{\vartheta}{2}, \tag{1}$$

wo λ die Wellenlänge des Röntgenlichtes, d den Abstand zwischen zwei aufeinander folgenden „reflektierenden" Netzebenen im Kristall und ϑ die Abweichung der Interferenzstrahlen von der Richtung des einfallenden Röntgenlichtes bedeuten. $n = 1, 2, 3 \ldots$, je nachdem die Interferenz erster, zweiter, dritter . . . Ordnung ist.

Bei der praktischen Ausführung röntgenographischer Untersuchungen feinkristallinischer Substanzen wird das Präparat, dem am besten durch Zusammenpressen oder Einschliessung in einer Papierhülse die Form eines dünnen zylindrischen Stabes beigebracht wird, von einem engen Bündel praktisch monochromatischen Röntgenlichtes bestrahlt. Wie leicht ersichtlich, wird der geometrische Ort der dabei erzeugten Interferenzstrahlen aus konaxialen kegelförmigen Flächen bestehen, die ihre Spitze im beleuchteten Punkt der Probe haben. Ihre Achse fällt selbstverständlich mit der Richtung des primären Röntgenstrahlbündels zusammen. Werden die Interferenzstrahlen auf einer senkrecht gegen die Primärstrahlen aufgestellten Platte aufgefangen, so wird dadurch ein aus einer Anzahl konzentrischer Kreise bestehendes Röntgenogramm gebildet (A. W. Hull). Ein vollständigeres Bild des Interferenzlichtes wird dadurch erhalten, dass ein Filmzylinder mit Löchern für das Ein- und Austreten der Primärstrahlen symmetrisch um das beleuchtete Präparat aufgestellt wird. Dadurch entstehen die bekannten Spektrogramme von Debye und Scherrer. Die Schnittlinien zwischen den kegelförmigen Interferenzflächen und dem Filmzylinder sind in der Nähe des Durchstosspunktes der ungebogenen Strahlen gegen denselben konkav gekrümmt. Weiter weg von diesem Mittelpunkt des Spektrogrammes werden die Linien weniger gekrümmt. Die 90° abgebogenen Strahlen zeichnen auf dem Film gerade Linien und aus dem noch mehr abgebogenen Licht entstehen gegen den Mittelpunkt konvexe Linien.

Aus dem Halbmesser des Filmzylinders und den Abständen zwischen den verschiedenen Linien der um den Mittelpunkt des Spektrogramms symmetrisch gezeichneten Linienpaare können die Öffnungswinkel $2\,\vartheta$ der Interferenzkegelflächen leicht ermittelt wer-

den. Es ergibt sich so aus jedem Spektrogramm eine Reihe ϑ-Werte.

Die einzigen Strahlungsarten, die bei diesen Versuchen Sekundärlicht erzeugen können, entsprechen den Linien K_α und K_β. Von diesen hat K_α bekanntlich die grösste Intensität und entspricht einer etwas grösseren Wellenlänge als K_β. Etwaige β-Interferenzen im Spektrogramm müssen also in der Nähe der kräftigsten Linien gesucht werden. Sie sind immer schwach und befinden sich näher dem Mittelpunkte des Spektrogramms als die entsprechenden α-Interferenzen. Wenn ϑ_α und ϑ_β die Winkelwerte zusammengehöriger α- und β-Interferenzlinien sind, so muss nach der obenerwähnten Braggschen Formel (1) die Gleichung bestehen

$$\frac{\sin\frac{\vartheta_\alpha}{2}}{\sin\frac{\vartheta_\beta}{2}} = \frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta}, \tag{2}$$

wo λ_α und λ_β die Wellenlängen der K_α- und K_β-Strahlung bezeichnen. Wenn der Quotient zweier $\sin\frac{\vartheta}{2}$-Werte gleich $\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta}$ ist, und wenn die Intensitätsverhältnisse der entsprechenden Linien dem oben Angeführten genügen, so ist es höchst wahrscheinlich, dass die schwächere der beiden Linien von der K_β-Strahlung herrührt. Aus der $\sin\frac{\vartheta}{2}$-Reihe können auf diese Weise die β-Interferenzen ausgeschieden werden.

Um die weitere Analyse des Spektrogramms leichter durchführen zu können, ist es zweckmässig, die Quadrate der übriggebliebenen $\sin\frac{\vartheta}{2}$-Werte zu bilden. Es sollen nämlich die so gebildeten Zahlen einer Gleichung folgender Form genügen:

$$4\sin^2\frac{\vartheta}{2} = k_{11}h_1^2 + k_{22}h_2^2 + k_{33}h_3^2 + 2\,k_{23}h_2h_3 + 2\,k_{31}h_3h_1 + 2\,k_{12}h_1h_2 \cdots \tag{3}$$

h_1, h_2, h_3 sind die Millerschen Indizes der „reflektierenden" Netzebenen, und die sechs k-Werte sind Konstanten. Diese sechs Koeffizienten charakterisieren vollkommen das Kristallsystem, und aus denselben kann das Elementarparallelepiped der untersuchten Substanz nach den folgenden Formeln ermittelt werden:

$$K = k_{11}k_{22}k_{33} - k_{11}k_{23}^2 - k_{22}k_{31}^2 - k_{33}k_{12}^2 + 2\,k_{23}k_{31}k_{12}\,, \tag{4}$$

$$\left.\begin{aligned}
\frac{a^2}{\lambda^2} &= \frac{k_{22}k_{33} - k_{23}^2}{K}, & \frac{bc}{\lambda^2}\cos(b,c) &= \frac{k_{21}k_{31} - k_{23}k_{11}}{K}, \\
\frac{b^2}{\lambda^2} &= \frac{k_{33}k_{11} - k_{31}^2}{K}, & \frac{ca}{\lambda^2}\cos(c,a) &= \frac{k_{32}k_{12} - k_{31}k_{22}}{K}, \\
\frac{c^2}{\lambda^2} &= \frac{k_{11}k_{22} - k_{12}^2}{K}, & \frac{ab}{\lambda^2}\cos(a,b) &= \frac{k_{13}k_{23} - k_{12}k_{33}}{K}.
\end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

a, b, c sind hier die Vektoren, die den Kanten des Elementarparallelepipeds der Lage und Grösse nach gleich sind. λ ist die benutzte Wellenlänge.

Die obigen Gleichungen beziehen sich auf den allgemeinsten Fall. Bei günstigeren Symmetrieverhältnissen vereinfacht sich die Gleichung (3). Einige oder alle Koeffizienten können gleich werden, und die rektangulären Glieder können verschwinden[1]).

Für das reguläre System gestalten sich die Verhältnisse sehr einfach. Es ist nämlich dann, wie aus den Formeln (4) und (5) ersichtlich,

$$4\sin^2\frac{\vartheta}{2} = \frac{\lambda^2}{a^2}(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) \cdots \qquad (6)$$

a bezeichnet hier die Kantenlänge des Elementarkubus.

Es kann unter Umständen sehr schwer sein, die quadratische Form (3) eines Spektrogramms herauszufinden. Es treten nämlich nur dann alle die der Gleichung (3) entsprechenden Linien im Spektrogramm auf, wenn nur die Eckpunkte des Raumgitters mit Atomen einer Art besetzt sind. Die Gruppierung der Atome ist meistens komplizierter, und die Atome können verschiedener Art sein. Es muss deshalb nicht nur die Lage der Interferenzstreifen, sondern auch ihre Intensität berücksichtigt werden. Das geschieht durch die Heranziehung des sogenannten Strukturfaktors S, dessen Quadrat der Intensität proportional ist.

Es würde zu weit führen, anzugeben, wie S im allgemeinen Fall zu berechnen ist; wir verweisen diesbezüglich auf die Arbeiten von

[1]) Vgl. A. W. Hull, loc. cit. S. 677.

Debye und Scherrer[1]). Da im folgenden nur kubische mit einer Art Atome besetzte Gitter behandelt werden sollen, so begnügen wir uns damit, nur diesen speziellen Fall etwas näher zu erörtern.

Sind nur die Eckpunkte eines kubischen Gitters besetzt, so müssen sich die $\sin^2\frac{\vartheta}{2}$-Werte seines Spektrogramms nach der Gleichung (6) wie die Zahlen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16 usw. verhalten. Ist ausser den Ecken auch der Mittelpunkt des Kubus besetzt, so werden dadurch Netzebenen zwischen die des einfachen Gitters eingeschoben. Für gewisse Indizeskombinationen des raumzentrierten Gittters wird also der Strukturfaktor gleich Null, und einige Interferenzen des einfachen Gitters fallen bei dem raumzentrierten weg. Die $\sin^2\frac{\vartheta}{2}$-Werte müssen sich in diesem Falle wie die Zahlen 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 usw. verhalten. Die Werte der ersten Streifen verhalten sich also wie 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 usw. Für das flächenzentrierte kubische Gitter fallen die Interferenzen der Ebenen mit gemischten (d. h. teils geraden, teils ungeraden) Indizes weg. Die $\sin^2\frac{\vartheta}{2}$-Werte verhalten sich in diesem Falle wie 3, 4, 8, 11, 12, 16, 19 usw.

Ist die Analyse eines Spektrogramms in oben angedeuteter Weise durchgeführt worden, so ist es möglich, das Ergebnis dadurch zu prüfen, dass die innerhalb des Elementarvolumens befindliche Masse in zweierlei Weise ermittelt wird. Diese Masse ist nämlich teils gleich der Summe der Gewichte der im Elementarvolumen vorkommenden Atome (absolutes Gewicht des Sauerstoffatoms $= 26{\cdot}630 \cdot 10^{-24}$ g) teils gleich dem Produkt aus dem Volumen des Elementargebietes und dem spezifischen Gewicht der untersuchten Substanz. Wenn diese beiden Berechnungswege zu demselben Ergebnis führen, so ist damit eine starke Stütze dafür gegeben, dass der Kristallbau aus dem Spektrogramm richtig ermittelt worden ist.

III. Versuchsanordnungen.

Bei unseren Aufnahmen kam die von M. Siegbahn neuerdings konstruierte und von A. Hadding[2]) beschriebene Metallröntgenröhre zur Anwendung. Da dieser Röhrentypus, der sich für Aufnahmen nach

---

[1]) Vgl. auch C. Runge, Physik. Zeitschr. **18**, 509 (1917) und A. Johnsen und O. Toeplitz, Physik. Zeitschr. **19**, 47 (1918).

[2]) Zeitschr. f. Physik **3**, 369 (1920).

Debye und Scherrer als sehr geeignet erwiesen hat, immer mehr in Gebrauch zu kommen beginnt, halten wir es für zweckmässig, die von uns bei dem Betriebe gemachten Erfahrungen etwas näher zu erörtern.

Fig. 1a zeigt einen Durchschnitt der Röhre[1]). Der ganze Röhrenkörper ist mit Ausnahme des Porzellanisolators *A* aus Rotguss[2]) und

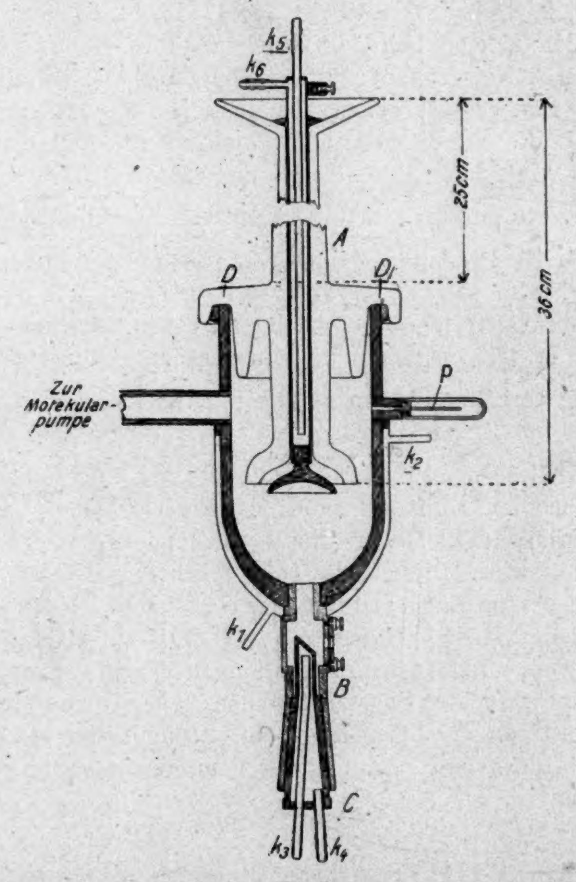


Fig. 1a.
Ansicht der Röntgenröhre im Längsschnitt. $^1/_4$ nat. Grösse.
k_1 k_2 Kühlvorrichtung des Röhrenkörpers, k_3 k_4 die der Antikathode, k_5 k_6 die der Kathode.
P Palladiumrohr mit Schutzhülse.

---

[1]) Mit Erlaubnis des Herrn Privatdozenten Dr. A. Hadding, dem wir für sein liebenswürdiges Entgegenkommen danken, geben wir die Abbildung der Röhre aus der Mitteilung in der Zeitschr. f. Physik wieder.

[2]) Später sind die Röhren mit gutem Erfolge aus Phosphorbronze hergestellt worden.

von einem Kühlmantel umgeben. Am Ende des Röhrenkörpers ist die Röhre *B* festgelötet. Diese ist am freien Ende konisch ausgeschliffen; darin wird der Schliff *C* mit der Antikathode eingesetzt. Die Antikathode besteht normalerweise aus Kupfer. Wenn andere Metalle als Antikathodenmaterial verwendet werden sollen, können Platten daraus aufgelötet werden. In unseren Versuchen wurde Eisen als Antikathodenmaterial benutzt[1]). Die obere Hälfte der letztgenannten Röhre ist aussen zu drei ebenen Flächen (Fig. 1b) abgefeilt und poliert. Diese Flächen schneiden sich unter einem Winkel von 120°. In der Mitte jeder Fläche ist ein elliptisches Loch (3 × 5 mm) zum Austritt der Röntgenstrahlung ausgebohrt. Die Löcher sind mit dünner Aluminiumfolie bedeckt, die durch gummibelegte, durchlöcherte Metallplatten festgespannt wird. Die Dicke der Aluminiumfolie muss natürlich nach dem Durchdringungsvermögen der zu benutzenden charakteristischen Strahlung gewählt werden. Bei unseren sämtlichen Aufnahmen verwendeten wir Aluminiumfolie von der Dicke 15 μ.



Fig. 1b. Nat. Gr.

Die Kathode besteht aus Aluminium und ist am Ende einer Messingröhre festgeschraubt. Der Kathodenhalter ist in den Isolator hineingesteckt und festgekittet. Wie die Antikathode ist auch die Kathode mit Kühlung versehen. Es hat sich aber herausgestellt, dass diese Kühlvorrichtung bei nicht allzu hoher Belastung meistens überflüssig ist. Die einzige Gefahr bei Nichtkühlen ist, dass der Lack zum Festhalten des Kathodenhalters schmilzt. Bei einer Belastung von etwa 40 Kilovolt und 15—20 Milliampère ist es möglich, die Röhre eine halbe Stunde in Betrieb zu haben, ohne dass der Lack schmilzt.

Der Isolator ist an den Röhrenkörper mit weissem Siegellack luftdicht gekittet. Ausser Lack kann auch ebensogut Picein oder Kabellack verwendet werden. Der Isolator muss mit grosser Vorsicht festgesetzt werden, und man muss besonders aufmerksam darauf achten,

---

1) Bei unseren ersten Versuchen kam eine Kupferantikathode zur Verwendung. Es zeigte sich aber, dass die Kupferstrahlung zur Untersuchung unserer Eisenpräparate sehr ungeeignet war. Es wurde dadurch die Eigenstrahlung des Eisens stark erregt, und die Spektrogramme wurden mit einem lästigen Schwärzungsschleier überzogen. Betreffs der Atomgruppierung im Zementit wurde der eine von uns durch diese undeutlichen Spektrogramme zu falschen Schlüssen geführt (A. Westgren, „Röntgenspektrografiska undersökningar å järn och stål", Jernkontorets Annaler (1920). Den Herren Debye und Siegbahn verdanken wir wertvolle Ratschläge in dieser Angelegenheit. Die von ihnen empfohlene Eisenantikathode hat sich für diese Versuche als sehr geeignet erwiesen.

dass die Innenwände der Röhre nicht mit Lack verunreinigt werden. Am besten wird das Befestigen so ausgeführt, dass der Isolator mit aufwärts gerichteter Kathode zuerst vertikal festgeklemmt wird. Dann werden einige Stückchen Lack in die Rinne *D* hineingelegt, und der Isolator wird bis zum beginnenden Schmelzen des Lackes vorsichtig erwärmt. Gleichzeitig wird auch der obere Teil des Röhrenkörpers erwärmt, was am besten mittels eines Gebläses geschieht, und wenn dieser hinreichend warm ist, wird die mit Lack überzogene Röhrenmündung in die Rinne hineingepasst, so dass die Achsen der Röhre und des Isolators genau zusammenfallen. Das Ganze wird dann erkalten gelassen.

In unseren Versuchen wurde die Röhre mittels eines Aggregats einer Kapselpumpe und einer Molekularpumpe evakuiert. Wenn die Röhre nicht vorher in Betrieb gewesen war, dauerte es gewöhnlich $1^1/_2$ Stunden, bevor gutes Vakuum erreicht wurde. Nach einmaliger Entleerung wurde in nur 10—15 Minuten gutes Vakuum erzielt.

Die grösste Schwierigkeit bei dem Betriebe dieser Versuchsanordnung besteht darin, die Röhre auf geeignetem Vakuum zu halten. Wie bei allen gashaltigen Metallröntgenröhren, wird die Röhre bei zu hoher Belastung zu weich und bei zu niedriger Belastung zu hart. Um diesen Übelstand zu vermeiden, wurde anfangs an den Röhrenkörper eine Palladiumröhre *P* angesetzt. Diese wurde aber sehr bald verbrannt, und das Vakuum wurde später durch Abänderung der Geschwindigkeit der Pumpen richtig eingestellt.

Es empfiehlt sich, bei Anfang des Evakuierens eine niedrige Spannung an die Röhre anzulegen. In dem Masse, wie die Entleerung der Röhre weiterschreitet, steigt die Spannung von selbst und die Stromstärke wird jetzt vorsichtig erhöht. Wenn die Röhre zu hart wird, kann die Spannung durch Steigerung der Stromstärke wieder vermindert werden. Gelingt es nicht auf diese Weise, die Röhre weicher zu machen, so muss die Geschwindigkeit der Pumpen herabgesetzt werden. Mit etwas Übung ist es auf diese Weise sehr leicht, die Spannung und die Stromstärke genügend konstant zu halten[1]).

In unseren Versuchen betrug die Spannung etwa 40 Kilovolt und die Stromstärke 15—20 Milliampère. Die Expositionszeit, die zwischen 45 Minuten und 3 Stunden schwankte, ist in den Tabellen angegeben. Die Antikathode war immer geerdet.

---

[1]) Als eine ergänzende Reguliervorrichtung empfiehlt sich die Einschaltung eines Ventils zwischen Molekular- und Vorpumpe. (Vgl. M. Siegbahn und E. Friman, Ann. d. Physik (IV), **49**, 612 (1916).

Die für den Betrieb der Röhre nötige Energie wurde einer Hochspannungsanlage mit Hochspannungsgleichrichter entnommen. Spätere Versuche haben gezeigt, dass dieser Röhrentypus auch mittels eines Induktoriums mit Unterbrecher betrieben werden kann.

Wenn die Röhre lange in Gebrauch gewesen ist, sind die Innenwände mit zerstäubtem Metall bedeckt, wodurch grosse Gasmengen okkludiert werden. Dies zeigt sich dadurch, dass die Spannung der Röhre allmählich sinkt. Der Isolator muss dann abgenommen, und die Röhre innen gereinigt werden.

Bei den Aufnahmen wurden zwei verschiedene Kameratypen angewendet, einer für Aufnahmen bei Zimmertemperatur und ein anderer für Versuche bei höheren Temperaturen. Der erste Typus ist in Fig. 2a

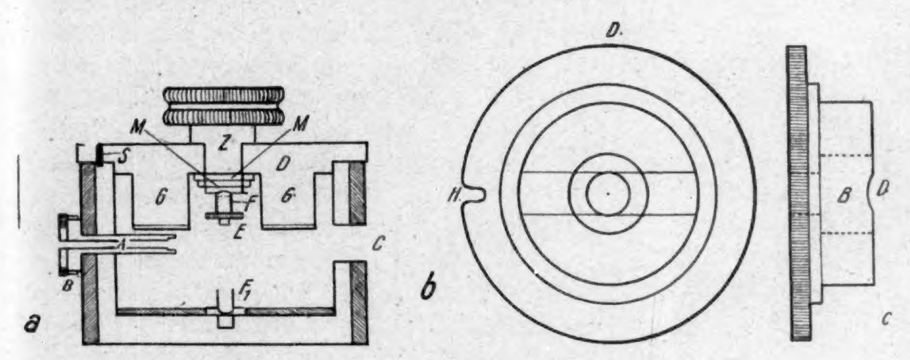


Fig. 2. ½ nat. Grösse.

veranschaulicht. Diese Kamera besteht aus einem zylindrischen Messinggefäss, das zum Schutz gegen die durchgehende Strahlung mit einem Bleimantel umgeben ist. Auch der Boden ist mit Blei bedeckt. In die Seitenwand der Kamera ist die Röhre A für den Eintritt der Röntgenstrahlung eingeführt. Ein durchlöcherter Deckel B, dessen Loch mit rotem Papier bedeckt ist, dient zum Schliessen der äusseren Öffnung dieser Röhre. Bei C ist die Kamera mit einer Austrittsöffnung für die direkte Strahlung versehen. Über diese Öffnung ist gleichfalls ein Stück rotes Papier geklebt. Die Kamera wird durch den Deckel D lichtdicht verschlossen (Fig. 2c). In der Mitte dieses Deckels ist eine zylindrische Öffnung ausgebohrt, in welche der drehbare und genau zentrierte Zapfen Z passt. Dieser ist, wie aus Fig. 2a ersichtlich, am oberen Ende mit einem Knopf versehen und hat am unteren Ende eine Fassung F, in die der Präparathalter E eingesetzt wird.

Die Form des Präparathalters geht aus derselben Figur hervor. Mittelst der zwei Schraubenmuttern M kann der Zapfen an den Deckel loser oder fester geklemmt werden. Durch diese Anordnung ist es also möglich, das Präparat während der Exposition zu drehen. Will man mit stillstehendem Präparat arbeiten, so kann man auch die Fassung F_1 im Boden der Kamera benutzen.

Der Film wird rings um den Deckelabsatz G mit einem Gummiband befestigt. An der oberen Kante der Kamera sitzt ein kleiner Stift S, der in den Ausschnitt H des Kameradekkels hineinpasst. Hierdurch wird der Deckel immer in einer fixierten Lage gehalten, was bei dem Einsetzen des Films von grosser Bequemlichkeit ist.

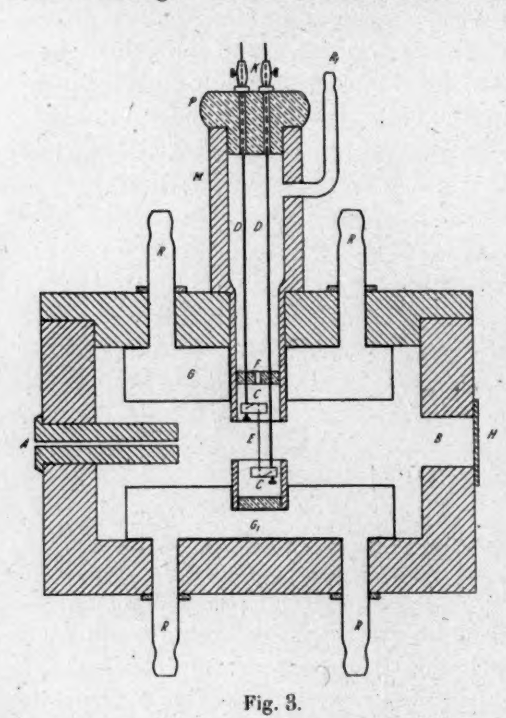


Fig. 3.

Fig. 3 stellt einen Durchschnitt der für Aufnahmen bei höheren Temperaturen benutzten Kamera dar. Das zylindrische Gefäss und der Deckel sind beide aus Blei und von denselben Dimensionen wie bei der vorher beschriebenen Kamera. A ist die Eintrittsröhre und B die Austrittsöffnung. Die Kamera ist so eingerichtet, dass das Präparat während der Beleuchtung erhitzt werden kann. Durch eine Abkühlungsanordnung ist dafür gesorgt, dass die Kamera selbst dabei nicht erwärmt wird. Das Kameragefäss ist während des Versuchs mit einem indifferenten Gas gefüllt, so dass die erhitzte Substanz keiner Oxydation unterliegt. Die Kühlvorrichtung besteht aus den beiden Gefässen G und G_1, von denen das eine am Boden der Kamera und das andere am Deckel befestigt wird. Jenes ist in der Mitte zylindrisch vertieft und dieses ringförmig. Durch die Röhren R werden die Gefässe mit Wasser durchspült.

Im Zentrum des Deckels ist ein zylindrisches Loch ausgebohrt

Durch dieses Loch und das obere Kühlgefäss wird die Messingröhre M eingeführt. Diese Röhre hat oben einen grösseren äusseren Durchmesser als unten und stützt sich mit einem Flansch gegen den Kameradeckel. Aus der Röhre ist unten ein kreisförmiger Teil ausgeschnitten, wovon nur zwei schmale Messingbänder (in der Fig. 3 nicht sichtbar) zurückgelassen sind. Diese halten den unteren Teil der Röhre fest, der in die zylindrische Vertiefung des unteren Kühlgefässes G niedergesenkt ist. Durch den Fiberpfropfen P, der die obere Öffnung der Messingröhre verschliesst, sind zwei Kupferdrähte D gezogen, die in den Klemmschrauben K festgeklemmt sind. Die Kupferdrähte enden unten in die Kupferbacken C, die beide vertikal durchbort sind. Der zu untersuchende Draht wird zwischen diesen Backen in der Weise befestigt, wie es Fig. 3 zeigt. Um Kontakt zwischen den Drähten in der Röhre zu verhindern, sind diese durch eine isolierende Platte F gezogen. Mit den Klemmschrauben K können die Kupferdrähte in solchen Lagen festgeklemmt werden, dass der zu untersuchende Draht zwischen den Backen gespannt wird, und zwar so, dass seine Mitte vor die Mündung der Eintrittsröhre A gebracht wird. Vor einer Aufnahme wird die Messingröhre M in eine solche Lage gedreht, dass der längere der Kupferdrähte sich seitwärts des Versuchsdrahts in bezug auf die einfallenden Röntgenstrahlen befindet. Nur das Präparat wird also von den Röntgenstrahlen getroffen. Vom Versuchsdraht aus gesehen, werden freilich einige Streifen des Films durch den längeren Kupferdraht und durch die schmalen Messingbänder, die den unteren Teil der Messingröhre mit den oberen verbinden, verdeckt. Durch zweckmässige Orientierung des Kupferdrahts im Verhältnis zu den Messingbändern können die verdeckten Teile auf zwei reduziert werden. Ferner kann die Röhre M in eine solche Lage gedreht werden, dass die beiden Schatten unsymmetrisch auf den Film fallen. Das Spektrogramm verliert also auf diese Weise sehr wenig an Vollständigkeit. Vor der Austrittsöffnung ist aussen ein Deckglas H festgekittet, durch das der Draht während der Aufnahme beobachtet werden kann. Durch die Röhre R_1 wird das indifferente Gas eingeleitet.

Bei unseren Versuchen wurde der Film zum Schutze gegen das Tageslicht in eine schwarze Papierhülle eingeschlossen und mit dieser rings um das obere Kühlgefäss mittelst eines Gummibands festgespannt. Damit der Draht während der Aufnahme beobachtet werden konnte, wurde ein kreisförmiges Loch in der Mitte der Hülle und des Films ausgestanzt. Der Film wurde dann so angebracht, dass dieses Loch vor dem Fenster zu sitzen kam.

Die Kupferdrähte wurden mit den Polen einer Akkumulatorbatterie verbunden. Durch einen in den Stromkreis eingeschalteten Widerstand wurde die Stromstärke so reguliert, dass der zu untersuchende Draht die gewünschte Temperatur erhielt. Eine Orientierung bezüglich dieser Temperatur wurde durch Anwendung eines optischen Pyrometers nach Holborn-Kurlbaum ermöglicht. Eine exakte Temperaturmessung war auf diese Weise nicht möglich, weil die Strahlung des glühenden Drahts in der Kamera nicht als Strahlung eines absolut schwarzen Körpers angesehen werden kann. Mit dem optischen Pyrometer kann jedoch eine untere Grenze der Temperatur bestimmt werden, da man davon ausgehen kann, dass der Pyrometer bei den fraglichen Versuchsbedingungen 20—30° zu niedrig angibt. Durch besondere Kontrollversuche fanden wir, dass die Abweichung der Pyrometerangabe von dem richtigen Werte in diesem Falle auf höchstens 30° geschätzt werden kann.

IV. Kristallbau der Eisenmodifikationen.

Nachdem Hull seine neue Methode zur Bestimmung des Kristallbaues fein zerteilter Substanzen ausgearbeitet hatte, prüfte er dieselbe an einigen Metallpräparaten. Unter anderen wurde auch Eisen untersucht. Er fand, dass reines Eisen bei gewöhnlicher Temperatur raumzentriertes kubisches Gitter besitzt, und dass die Kantenlänge des Elementarkubus 2·86 Å (1 Ångström = 10^{-8} cm) beträgt. Dieses Ergebnis wurde durch einige Messungen nach der Braggschen Methode bestätigt, die an einem 3·5% Silizium enthaltenden, gut ausgebildeten Kristall ausgeführt wurden.

Durch einen unserer ersten Versuche konnten wir uns auch davon überzeugen, dass weiches Eisen bei Zimmertemperatur das von Hull angegebene Gitter besitzt. Unter der Überschrift r in der ersten Kolumne der Tabelle 1 sind die kürzesten Abstände in mm vom Mittelpunkte zu den Streifen eines Spektrogramms angegeben, das an einem 0·25 mm Eisendraht mit einem Kohlenstoffgehalt von 0·15% erhalten wurde. ϑ ist die Hälfte des Öffnungswinkels der Interferenzkegelflächen.

In der von einer Eisenantikathode emittierten Röntgenstrahlung sind die Wellenlänge 1·932 Å und 1·754 Å vorherrschend. Von diesen hat die erste Strahlungsart, die der Linie K_α entspricht, eine viel grössere Intensität als die andere (K_β). Die langwelligeren Strahlen müssen also viel kräftigere Interferenzstreifen erzeugen als die anderen. In der zweiten Spalte der Tabelle 1 ist die Intensität der Streifen an-

Tabelle 1.

Eisendraht 0·25 mm. Kohlenstoffgehalt: 0·15 Prozent. Durchmesser des Filmzylinders: 50·0 mm. Expositionszeit: 2 Stunden.

r	J	ϑ	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$	d		$h_1 h_2 h_3$	Strahlung
					beob.	ber.		
23·1	s.	52·9	0·445	0·198	1·98	2·01	110	K_β
25·5	st.	58·4	0·488	0·238	1·98	2·01	110	K_α
33·7	s.	77·2	0·624	0·389	1·41	1·42	200	K_β
37·8	m.	86·6	0·686	0·471	1·41	1·42	200	K_α
43·2	s.	99·0	0·760	0·578	1·16	1·16	211	K_β
49·4	st.	113·2	0·835	0·697	1·16	1·16	211	K_α
53·0	s. s.	121·5	0·872	0·760	1·01	1·00	110 ($n = 2$)	K_β
64·2	st.	147·1	0·959	0·920	1·01	1·00	110 ($n = 2$)	K_α

gegeben. Dieselben sind freilich nicht photometriert, sondern die Angaben beziehen sich nur auf eine ungefähre Schätzung der Deutlichkeit der Interferenzlinien, die in diesem Falle hinreichend genau ist. s. s. bedeutet sehr schwach, s. schwach, m. mittel und st. stark. Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich, sind die Linien des Spektrogramms abwechselnd stark und schwach. Es dürfte wahrscheinlich sein, dass die einen von K_α herrühren und die anderen von K_β erzeugt sind. Wie oben auseinandergesetzt wurde, kann dies nach der Gleichung (2) geprüft werden. Wir bilden also den Quotienten aus den Wellenlängen und finden $\frac{1{\cdot}754}{1{\cdot}932} = 0{\cdot}908$. Die Verhältnisse der $\sin\frac{\vartheta}{2}$-Werte der aufeinander folgenden schwachen und starken Linien sind:

$$\frac{0{\cdot}445}{0{\cdot}488} = 0{\cdot}912; \quad \frac{0{\cdot}624}{0{\cdot}686} = 0{\cdot}909; \quad \frac{0{\cdot}760}{0{\cdot}836} = 0{\cdot}910; \quad \frac{0{\cdot}872}{0{\cdot}959} = 0{\cdot}909.$$

Es geht also daraus hervor, dass jede von K_α erzeugte Linie des Spektrogramms von einer schwachen K_β-Interferenz begleitet ist.

Die der K_α-Strahlung entsprechenden $\sin^2\frac{\vartheta}{2}$-Werte verhalten sich wie die Zahlen 1·02, 2·00, 2·99, 3·95 und die der K_β-Strahlung wie 1·03, 2·02, 3·00, 3·96. Da diese Zahlen innerhalb der Versuchsfehler mit der Reihe 1, 2, 3, 4 übereinstimmen, wären die Eisenkristalle also kubisch. Ob sie einfach kubisch oder raumzentriert sind, kann aber aus den $\sin^2\frac{\vartheta}{2}$-Werten allein nicht ermittelt werden. Um das zu entscheiden, müssen wir die Kantenlänge des Elementarkubus berechnen. Das spez. Gewicht des Eisens ist 7·86 und das Atomgewicht 55·8. Das

einfache kubische Gitter enthält ein Atom pro Elementarvolum und das raumzentrierte zwei[1]). Wenn d_e die Kantenlänge des Elementarkubus im einfachen Gitter ist, d_r diejenige des raumzentrierten, so ist

$$d_e^3 = \frac{55{\cdot}8 \cdot 1{\cdot}664 \cdot 10^{-24}}{7{\cdot}86}$$

und

$$d_r^3 = \frac{2 \cdot 55{\cdot}8 \cdot 1{\cdot}664 \cdot 10^{-24}}{7{\cdot}86}.$$

woraus $d_e = 2{\cdot}29$ Å und $d_r = 2{,}87$ Å.

Von diesen beiden Werten ist der erste mit den Zahlen in der Tabelle 1 unvereinbar. Wenn die darin vorkommenden Netzebenenabstände einem einfachen Gitter angehörten, so würde dessen Elementarkante nur 1·99 Å betragen. Beziehen sich aber die Angaben in der Tabelle 1 auf ein raumzentriertes Gitter, so ergeben sie eine Kantenlänge des Elementarkubus von 2·83 Å, was sehr gut mit dem obigen d_r-Wert übereinstimmt. Betreffs des α-Eisens sind wir also zu demselben Ergebnis wie Hull gekommen.

Diese Untersuchung eines gewöhnlichen Eisendrahts wurde in erster Linie nicht zu dem Zwecke ausgeführt, Hulls Bestimmung zu wiederholen, sondern zielte darauf ab, eine Korrektion der an anderen Proben erhaltenen Spektrogramme zu ermöglichen. Diese waren zu der Form kleiner Zylinder von 2 mm Durchmesser und etwa 10 mm Länge geschliffen. Wegen der sehr starken Absorption des untersuchten Materials kann die Interferenzstrahlung als nur von der äussersten Oberflächenschicht der Probe herrührend angesehen werden. Dieser Umstand im Verein mit einer schwachen Divergenz des einfallenden Röntgenstrahlenbündels bewirkt, dass die Interferenzstreifen auf dem Film im Verhältnis zum „idealen" Spektrogramm etwas verschoben sind. Mit dem „idealen" Spektrogramm ist dann das Interferenzbild gemeint, das entstehen würde, wenn der Eisendraht unendlich dünn und genau längs der Achse des Filmzylinders orientiert wäre. Durch Vergleich der Spektrogramme, die an dem dünnen Draht und an den 2 mm dicken Proben aus α-Eisen erhalten wurden, ist es möglich, die Spektrogramme der gröberen Probezylinder zu korrigieren. Unglücklicherweise wurde der dünne Eisendraht nicht genau in der Kamera zentriert, was sich in einem schwachen Gang der $d_{\text{beob.}}$-Werte in der Tabelle zu erkennen gibt. Die Probestäbe wurden aber in sämtlichen

---

[1]) Von jedem der acht Atome in den Eckpunkten des Elementarkubus kommt, wie ersichtlich, nur ein Achtel auf den Kubus.

Versuchen genau in derselben Weise in der Kamera orientiert, so dass der durch die etwas mangelhafte Zentrierung bewirkte Fehler durch Vergleich eines experimentell erhaltenen mit einem theoretisch berechneten Spektrogramm von α-Eisen leicht ermittelt werden konnte. Durch diese Korrektion der r-Werte wird auch der durch das Einschrumpfen des Films bei seiner photographischen Behandlung bewirkte Fehler eliminiert. Im Ganzen beträgt diese Korrektion der r-Werte 1·4 mm für $r = 20$—25 mm, 1·5 mm für $r = 25$—50 mm, und für grössere r-Werte sinkt sie allmählich bis auf 0·8 mm hinab.

Nachdem der Kristallbau des α-Eisens festgestellt ist, bietet sich als die nächste Aufgabe die, das Eisen im γ-Zustande zu untersuchen. Das lässt sich am bequemsten an austenitischen Stählen ausführen, worin das γ-Eisen bis zur praktischen Stabilität bei gewöhnlicher Temperatur unterkühlt wird. Von zwei derartigen Stählen wurden Spektrogramme aufgenommen. Der eine war ein Nickelstahl folgender Zusammensetzung:

$$Ni = 25{\cdot}2\,\%;\quad C = 0{\cdot}24\,\%;\quad Mn = 0{\cdot}50\,\%;$$
$$Si = 0{\cdot}10\,\%;\quad P = 0{\cdot}047\,\%;\quad S = 0{\cdot}010\,\%,$$

der andere ein Manganstahl mit der Zusammensetzung:

$$Mn = 12{\cdot}1\,\%;\quad C = 1{\cdot}34\,\%;\quad Si = 0{\cdot}52\,\%;\quad P = 0{\cdot}10\,\%.$$

Beide wurden bei 1000° C. in Wasser abgeschreckt. Aus den so gehärteten Stählen wurden Probezylinder von 2 mm Durchmesser und 10 mm Länge geschliffen. Diese ergaben sehr scharfe Spektrogramme. Die Resultate sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Nickelstahl ($Ni = 25{\cdot}2\,\%$; $C = 0{\cdot}24\,\%$). Bei 1000° in Wasser abgeschreckt. Durchmesser des Filmzylinders: 50·0 mm. Expositionszeit: 45 Minuten.

r		J	ϑ	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$	d		$h_1 h_2 h_3$	Strahlung
beob.	ber.					beob.	ber.		
23·4	22·1	s.	50·4	0·425	0·181	2·06	2·07	111	K_β
25·8	24·3	st.	55·7	0·467	0·218	2·07	2·07	111	K_α
27·1	25·6	s. s.	58·7	0·490	0·240	1·79	1·79	200	K_β
30·0	28·5	st.	65·3	0·540	0·292	1·79	1·79	200	K_α
39·7	38·2	s. s.	87·5	0·690	0·476	1·27	1·27	220	K_β
44·8	43·3	st.	99·2	0·762	0·581	1·27	1·27	220	K_α
48·6	47·1	s.	107·9	0·808	0·653	1·09	1·08	311	K_β
51·8	50·6	s. s.	116·0	0·848	0·719	1·03	1·03	111 ($n = 2$)	K_β
56·5	55·5	st.	127·1	0·896	0·803	1·08	1·08	311	K_α
61·3	60·5	st.	138·7	0·936	0·876	1·03	1·03	111 ($n = 2$)	K_α

Tabelle 3.

Manganstahl ($Mn = 12{\cdot}1\,\%$; $C = 1{\cdot}34\,\%$). Bei 1000° in Wasser abgeschreckt. Durchmesser des Filmzylinders: 50·0 mm. Expositionszeit: 45 Minuten.

r		J	ϑ	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$	d		$h_1\,h_2\,h_3$	Strahlung
beob.	ber.					beob.	ber.		
23·2	21·8	s.	50·0	0·422	0·178	2·08	2·09	111	K_β
25·6	24·1	st.	55·2	0·463	0·214	2·09	2·09	111	K_α
26·6	25·1	s. s.	57·5	0·480	0·230	1·83	1·80	200	K_β
29·8	28·3	st.	64·9	0·537	0·288	1·80	1·80	200	K_α
39·2	37·7	s. s.	86·4	0·684	0·468	1·28	1·28	220	K_β
44·2	42·7	st.	97·9	0·753	0·567	1·28	1·28	220	K_α
47·8	46·3	s. s.	106·1	0·799	0·638	1·10	1·09	311	K_β
51·0	49·7	s. s.	116·9	0·852	0·726	1·03	1·04	111 ($n = 2$)	K_β
55·5	54·5	st.	124·9	0·887	0·787	1·09	1·09	311	K_α
59·8	58·9	st.	135·0	0·924	0·854	1·04	1·04	111 ($n = 2$)	K_α

Wie eine einfache Untersuchung der Spektrogramme dieser austenitischen Stähle erweist, sind in denselben ebenso viele Streifen von K_β wie von K_α erzeugt. Für den Nickelstahl verhalten sich die $\sin^2\frac{\vartheta}{2}$-Werte der K_α-Streifen wie 3·00, 4·02, 8·00, 11·05, 12·04 und die der K_β-Streifen wie 3·00, 3·98, 7·89, 10·82, 11·92. Die entsprechenden Zahlenreihen des Manganstahles sind 3·00, 4·04, 7·95, 11·03, 11·97 und 3·00, 3·88, 7·89, 10·76, 12·24. Diese Zahlen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit der Reihe 3, 4, 8, 11, 12 überein. Demgemäss müssen die austenitischen Stähle ein flächenzentriertes kubisches Gitter besitzen. Der Mittelwert der Kantenlänge des Elementarkubus ist 3·58 Å für den Nickelstahl und 3·61 Å für den Manganstahl.

Der flächenzentrierte Elementarwürfel hat vier Atome[1]). Es ist bezüglich des Manganstahls schwer zu entscheiden, ob diese Zahl mit der aus dem Atomgewicht, dem spez. Gewicht und dem ermittelten Elementarvolumen berechneten in Übereinstimmung steht, und zwar deswegen, weil es auf gewisse Schwierigkeiten stösst, für dieses zusammengesetzte System ein einheitliches Atomgewicht anzugeben. Der Nickelstahl hat aber einen so niedrigen Kohlenstoffgehalt, dass wir bei Ermittelung eines mittleren Atomgewichts dieses Stahls von den Kohlenstoffatomen absehen können. Gehen wir von der sehr plausiblen Annahme aus, dass das kubische Gitter aus den Nickel- und

[1]) Acht Eckenatome und sechs Seitenatome, d. i. acht Achtel eines Atoms und sechs halbe Atome, insgesamt vier.

Eisenatomen aufgebaut ist, so müssen die Bausteine desselben das mittlere Gewicht $56{\cdot}6 \cdot 1{\cdot}664 \cdot 10^{-24}$ g besitzen. Das spez. Gewicht des Stahles ist 8·13. Bei Anwendung des oben angegebenen Wertes für die Kantenlänge des Elementarkubus dieses Stahles erhalten wir für die Zahl der Atome pro Kubus

$$\frac{8{\cdot}13 \cdot (3{\cdot}58)^3 \cdot 10^{-24}}{56{\cdot}6 \cdot 1{\cdot}664 \cdot 10^{-24}} = 4{\cdot}09.$$

Es ist also damit der obige Schluss betreffs des Kristallbaus des Austenits bestätigt worden.

Eine Berechnung des mittleren Atomgewichts sämtlicher Atome des Manganstahls ergibt 52·1. Das spez. Gewicht dieses Stahls ist 7·83. Für diesen Stahl würde also die Atomzahl pro Elementarvolumen

$$\frac{7{\cdot}83 \cdot (3{\cdot}61)^3 \cdot 10^{-24}}{52{\cdot}1 \cdot 1{\cdot}664 \cdot 10^{-24}} = 4{\cdot}24$$

betragen.

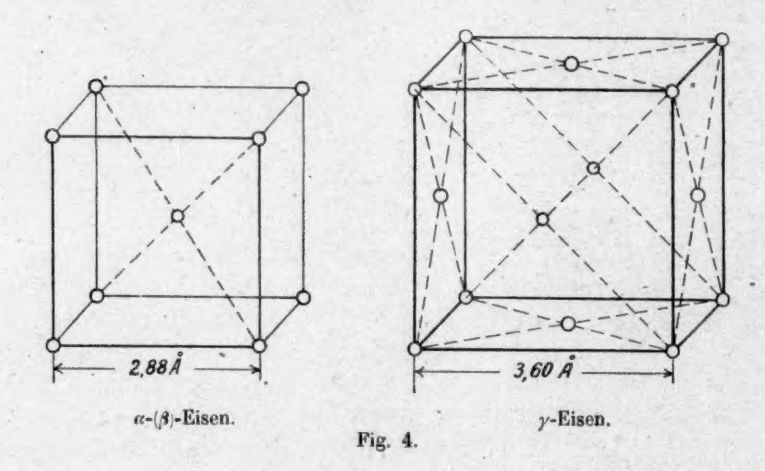
Dieser Wert weicht ja ein wenig von 4 ab, was darauf hindeutet, dass die Voraussetzungen einer zuverlässigen Berechnung der Atomdichte in diesem Falle nicht vorhanden sind. Es dürfte demgemäss der Schluss berechtigt sein, dass die Kohlenstoffatome nicht in derselben Weise wie die Metallatome im Gitter angeordnet sind. Um über diese Frage nähere Auskunft zu erhalten, muss eine Reihe Präzisionsaufnahmen austenitischer Stähle verschiedenen Kohlenstoffgehalts ausgeführt werden.

Diese Untersuchungen kohlenstoffarmen Eisens bei gewöhnlicher Temperatur und abgeschreckter austenitischer Stähle haben also ergeben, dass das α-Eisen und das unterkühlte γ-Eisen verschiedenen Kristallbau besitzen. Die Elementargebiete der Gittertypen sind in der Fig. 4 wiedergegeben.

Um das Gitter des β-Eisens und des γ-Eisens im stabilen Zustande, d. i. oberhalb des Kaleszenzpunktes, zu bestimmen, wurden Aufnahmen bei 800—830° und bei etwa 1000° in der Kamera für höhere Temperaturen ausgeführt. Das Probematerial, das aus einem 99·9 % Eisen enthaltenden feinen Drahte bestand, sollte ein β-Eisenintervall von 768—880° besitzen. Um ein β-Eisenspektrogramm zu erhalten, wurde also die Temperatur so reguliert, dass der optische Pyrometer 800° zeigte. Wie oben erwähnt, war die wirkliche Temperatur etwas höher, überstieg aber nicht 830°. Da die Interferenzstrahlung die den Film umschliessende Papierhülle durchdringen musste, wurde ihre Wirkung auf den Film ein wenig geschwächt. Um deutliche Spektrogramme

trotzdem zu erhalten, wurde eine etwas längere Expositionszeit gewählt.

Von dem β-Eisen wurde ein Spektrogramm mit kontinuierlichen, sehr deutlichen Interferenzstreifen erhalten. Der bei 1000° erhaltene Film zeigte nur einige zerstreute schwarze Punkte. Bei dieser Temperatur hatten die Kristalle offenbar so sehr an Grösse zugenommen, dass nur etliche derselben die für die Interferenzstrahlung nötige Lage einnahmen. Diese schwarzen Punkte oder Flecken waren aber hin-



α-(β)-Eisen. γ-Eisen.

Fig. 4.

reichend zur Konstruktion eines Linienspektrogramms. Die Ergebnisse der Versuche bei hoher Temperatur sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt[1]).

Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, hat das sog. β-Eisen dasselbe Gitter wie das α-Eisen. Bei etwa 1000°, d. h. im γ-Eisengebiete, haben aber die Eisenkristalle, wie aus Tabelle 5 ersichtlich, dieselbe Struktur wie die austenitischen Stähle. Für die Kantenlänge des Elementarkubus hat sich für das Eisen im Temperaturintervall 800—830° der Wert 2·92 Å ergeben, was in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch berechneten Werte 2·90 Å steht (unter Voraussetzung eines mittleren

[1]) Ausser den in der Tabelle 4 aufgeführten Linien erschienen im Spektrogramm des β-Eisens innerhalb und in der Nähe eines der von K_β erzeugten Streifen noch zwei sehr schwache Linien. Diese waren unzweifelhaft in der Weise entstanden, dass die intensivste Interferenzstrahlung in der entgegengesetzten Hälfte des Spektrogramms (entspr. $r = 26{\cdot}5$ mm) auf die Kante eines der Messingbänder getroffen war, wodurch eine schwache Interferenzstrahlung an diesem Band erzeugt wurde.

Tabelle 4.

β-Eisen. 0·2 mm Eisendraht (99·9 % *Fe*). Temperatur: 800—830°.
Durchmesser des Filmzylinders: 55·0 mm. Expositionszeit: 2·5 Stunden.

r	J	ϑ	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$	d		$h_1 h_2 h_3$	Strahlung
					beob.	ber.		
24·0	s.	50·0	0·423	0·179	2·07	2·07	110	K_β
26·5	st.	55·2	0·464	0·215	2·08	2·07	110	K_α
39·9	st.	83·1	0·663	0·440	1·46	1·46	200	K_α
52·4	st.	109·2	0·815	0·664	1·19	1·19	211	K_α
67·5	st.	140·6	0·942	0·888	1·03	1·03	110 ($n = 2$)	K_α

Tabelle 5.

γ-Eisen. 0·2 mm Eisendraht (99·9 % *Fe*). Temperatur: etwa 1000°.
Durchmesser des Filmzylinders: 55·0 mm. Expositionszeit: 2 Stunden.

r	ϑ	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$	d		$h_1 h_2 h_3$	Strahlung
				beob.	ber.		
24·0	50·0	0·423	0·179	2·07	2·08	111	K_β
26·7	55·6	0·467	0·218	2·07	2·08	111	K_α
31·6	65·8	0·542	0·294	1·78	1·80	200	K_α
41·5	86·5	0·686	0·471	1·28	1·27	220	K_β
47·0	97·9	0·754	0·569	1·28	1·27	220	K_α
59·5	124·0	0·883	0·780	1·09	1·08	311	K_α
63·8	132·9	0·917	0·841	1·05	1·04	111 ($n = 2$)	K_α

Ausdehnungskoeffizienten des Eisens von $15{\cdot}10^{-6}$ berechnet). Aus den d-Werten der Tabelle 5 finden wir für die Kantenlänge des Elementarkubus des γ-Eisens den Wert 3·60 Å, der sehr wenig vom theoretischen Werte 3·65 Å abweicht.

Durch diese bei höheren Temperaturen aufgenommenen Spektrogramme ist also dargetan worden, dass ein Grundunterschied zwischen dem angeblichen Umwandlungsprodukt A_2 des Eisens und dem kritischen Punkt A_3 besteht. Ober- und unterhalb A_2 ist das Eisen genau in derselben Weise aufgebaut. Bei A_3 lagern sich aber die Eisenatome um, und das Eisen geht aus einer Kristallklasse in eine andere über. Der Unterschied zwischen der α- und der β-Form des Eisens ist also durchaus nicht derselben Art wie der zwischen α- und γ-Eisen.

Das sogenannte β-Eisenproblem kann aber offenbar nicht durch das obige Resultat als vollständig gelöst angesehen werden. Die spontane Energieänderung des Eisens um 768° bei Erhitzung oder Abkühlung muss erst erklärt werden. Es ist ja gar nicht ausgeschlossen,

dass die von C. Benedicks[1]) aufgestellte Hypothese über die Umwandlungen des Eisens sich schliesslich als richtig erweisen wird. Die Umwandlung des γ-Eisens in das α-Eisen sollte demgemäss gewissermassen kontinuierlich verlaufen, so dass der Umbau des Gitters bei Überschreiten von A_3 nicht vollständig ist. Es sollte bei der Abkühlung also das flächenzentrierte Gitter in gewissen Punkten des Systems erhalten bleiben und sich erst bei niedrigeren Temperaturen umwandeln. A_2 sollte die Temperatur sein, bei der die letzten Rückstände umkristallisieren. Die Möglichkeit eines derartigen Prozesses kann nicht von der Hand gewiesen werden, besonders in anbetracht des Befundes von Hull[2]), dass gewisse Nickelpräparate aus einer Mischung von Kristallen mit raumzentriertem und flächenzentriertem Gitter bestehen. Es scheint uns wahrscheinlich, dass röntgenspektrographische Untersuchungen im Verein mit genauer Messung der Temperatur der erhitzten Eisenprobe nähere Auskunft über den Mechanismus der α-γ-Umwandlung geben werden.

Es bleibt nun noch die viel diskutierte Frage übrig, ob das β-Eisen eine besondere Modifikation des Eisens darstellt. Offenbar hängt die Antwort davon ab, wie der Ausdruck Allotropie definiert wird. In der sehr lebhaften Diskussion über diese Frage in den letzten Jahren sind viele Vorschläge gemacht worden. Die wichtigsten derselben dürften die folgenden sein. A. Sauveur[3]) meint, dass eine allotrope Umwandlung einer spontanen Energieänderung der Substanz bei einer gewissen Temperatur entspricht. Nach G. K. Burgess und J. J. Crowe[4]) und nach K. Honda[5]) ist Allotropie dasselbe wie Polymorphie, d. h. zwei allotrope Modifikationen einer Substanz haben verschiedene Kristallstruktur. Gegen diese Definition wendet sich Benedicks[6]), der meint, dass weder die Kristallstruktur noch irgendeine andere einzelne willkürlich gewählte Eigenschaft der Substanz dafür ausschlaggebend sein kann, ob sie in verschiedenen Modifikationen auftritt oder nicht. Benedicks geht auf die Definition von Gibbs zurück und lässt einen allotropen Umwandlungspunkt dadurch charakterisiert sein, dass zwei Phasen einer und derselben Substanz dabei miteinander in Gleichgewicht sind.

---

[1]) Journal Iron and Steel Inst. **86**, 242 (1912).
[2]) Phys. Rev. [II] **10**, 691 (1917).
[3]) Journal Iron and Steel Inst. **88**, 171 (1913).
[4]) Scientific Papers, Bureau of Standards, Nr. 212 (1914).
[5]) Journal Iron and Steel Inst. **91**, 199 (1915); **99**, 457 (1919).
[6]) Journal Iron and Steel Inst. **89**, 435 (1914).

Diese Definition ist selbstverständlich durchaus logisch, sie scheint uns aber ein wenig zu abstrakt formuliert. Im Grunde ist die von Benedicks vertretene Ansicht damit gleichbedeutend, dass es zur Entscheidung der Frage, ob Allotropie vorliegt, nicht hinreichend ist, nur eine oder einige wenige Eigenschaften der Substanz zu untersuchen, sondern, dass zu diesem Zwecke die Summe der Eigenschaften in Betracht gezogen werden muss. Ob ein Gleichgewicht zwischen zwei Phasen besteht, kann nämlich auf keine andere Weise festgestellt werden, als durch Feststellung der Eigenschaften dieser Phasen, denn erst wenn ein Unterschied der beiden Phasen konstatiert worden ist, wissen wir, dass ein zweiphasiges System in der Tat vorliegt. Theoretisch müssen die beiden Phasen offenbar in den meisten Hinsichten verschieden sein. Es ist aber ein praktischer Gewinn, und es lässt sich leichter in konkreten Fällen entscheiden, ob Allotropie vorliegt, wenn eine gewisse Eigenschaft als dafür ausschlaggebend angesehen wird.

Dass die Kristallgestalt so vielen Forschern in dieser Hinsicht als von grundlegender Bedeutung erscheint, ist zweifellos kein Zufall, sondern hat seinen Grund in der sehr plausibeln Annahme, dass eine plötzliche Änderung der Eigenschaften eines Systems bei einer gewissen Temperatur auf eine Umlagerung seiner Atome und damit auf Veränderung der Kristallstruktur zurückgeführt werden muss. Eine Umgruppierung der Atome eines Kristalls dürfte kaum ohne gleichzeitige Änderung des Energieinhalts erfolgen; es kann jedoch nicht Sauveurs Definition des Allotropiebegriffs als praktisch angesehen werden, da diese Energieänderungen sehr wohl zu gering sein können, um experimentell entdeckt werden zu können.

Aus obigen Gründen zögern wir nicht, uns der Ansicht von Burgess und Crowe anzuschliessen, und meinen, dass Allotropie für feste kristallinische Substanzen mit Polymorphie gleichbedeutend ist. Demgemäss ziehen wir aus unseren obigen Ergebnissen den Schluss, dass das β-Eisen keine besondere allotrope Modifikation des Eisens darstellt, sondern mit dem α-Eisen identisch ist.

V. Kristallbau des Stahls im gehärteten Zustande.

Die Spektrogramme der gehärteten austenitischen Stähle ergaben, wie wir gesehen haben, eine Bestätigung der üblichen Auffassung, dass der Austenit γ-Eisenstruktur besitzt. Um den Aufbau der Eisenkristalle im technisch wichtigeren und interessanteren Martensit festzustellen, wurden Spektrogramme von der Nickel- und der Manganstahlprobe aufgenommen, nachdem diese in flüssiger Luft abgekühlt worden waren.

Der Manganstahl ergab noch immer ein γ-Eisenspektrogramm. Das Spektrogramm des Nickelstahls war aber gründlich verändert. Die Streifen waren unscharf und verbreitert, was darauf hindeutet, dass der Stahl äusserst feinkristallinisch geworden war.

Wie aus Tabelle 6 ersichtlich, wo die gemessenen r-Werte aufgeführt sind, sind die γ-Eisenstreifen im Spektrogramm noch immer vorhanden, wenn sie auch geschwächt und ein wenig vom Mittelpunkte des Interferenzbildes nach aussen hin verschoben sind. Ausserdem treten jedoch auch eine Anzahl neue Linien auf, von denen mehrere sehr deutlich sind. Diese Linien mit Ausnahme einer entsprechen dem

Tabelle 6.

Nickelstahl ($Ni = 25\%$; $C = 0{\cdot}24\%$). Von 1000° in Wasser abgeschreckt. In flüssiger Luft abgekühlt. Durchmesser des Filmzylinders: 49·9 mm. Expositionszeit: 2 Stunden.

r beob.	r korr.	J	ϑ	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$	d beob.	d ber.	$h_1 h_2 h_3$	Strahlung	Eisenmodifikation
21·0	19·5	s. s.	44·8	0·381	0·145	2·54	—	—	K_α	—
24·5	23·0	s.	52·8	0·444	0·197	1·98	1·99	110, 111	K_β	α (γ)
27·0	25·5	st.	58·5	0·490	0·240	1·98	1·99	110, 111	K_α	α (γ)
30·7	29·3	s.	67·3	0·553	0·306	1·75	1·77	200	K_α	γ
39·5	38·2	s.	90·0	0·707	0·500	1·37	1·40	200	K_α	α
45·5	44·2	s.	101·5	0·774	0·599	1·25	1·25	220	K_α	γ
50·5	49·3	st.	113·2	0·835	0·677	1·16	1·14	211	K_β	α
54·1	53·0	s. s.	121·7	0·873	0·762	1·00	1·00	110 ($n = 2$)	K_β	α
57·2	56·3	st.	129·3	0·903	0·815	1·07	1·07	311	K_α	γ
61·7	60·9	s.	139·9	0·939	0·882	1·03	1·02	111 ($n = 2$)	K_α	γ
64·5	63·7	st.	146·3	0·957	0·916	1·01	1·00	110 ($n = 2$)	K_α	α

α-Eisenspektrogramm. Der dem kleinsten r-Wert ($r = 21$ mm) entsprechende Streifen gehört aber weder zu den α- noch zu den γ-Eiseninterferenzen. Diese Linie wurde auch nicht in den von uns später aufgenommenen Spektrogrammen des reinen Zementits wiedergefunden und ist also nicht durch irgendwie im Stahle ausgeschiedenes Fe_3C hervorgerufen. Den Ursprung dieser Linie haben wir noch nicht feststellen können.

Berechnen wir die Kantenlänge des Elementarkubus für die beiden Gitter aus den Zahlen der Tabelle 6, so erhalten wir 2·81 Å für das raumzentrierte Gitter und 3·54 Å für das flächenzentrierte. Diese Werte sind in Wirklichkeit ein wenig niedriger als die für reines α- und γ Eisen theoretisch berechneten. Die Abweichung, die wahrschein-

lich auf experimentelle Fehler zurückgeführt werden kann (falsche Zentrierung der Proben in der Kamera, Divergenz des einfallenden Röntgenstrahlenbündels oder dergleichen) ist aber nicht so gross, dass nicht der obige Schluss zutreffend sein dürfte, dass der abgekühlte Nickelstahl aus einer Mischung von α- und γ-Eisen besteht.

Mikrophotographien der beiden in flüssiger Luft abgekühlten Stähle sind in den Fig. 5 und 6 wiedergegeben. Wie aus diesen ersichtlich, besteht der Manganstahl noch aus unverändertem Austenit, der Nickel-



Fig. 5.
12% *Mn*; 1·37% *C*. Bei 1000° in Wasser abgeschreckt. In flüssiger Luft abgekühlt. 500fache Vergrösserung.

stahl zeigt aber ein Gefüge aus groben Martensitnadeln in einer Grundmasse von Austenit.

Nach dem obigen ist es also wahrscheinlich, dass der Martensit, der bei Abkühlung des Austenits in flüssiger Luft entsteht, α-Eisen enthält. Eine besondere Untersuchung eines gehärteten, einfachen Kohlenstoffstahls SKF 1 hat dieses Ergebnis bestätigt. Der Kohlenstoffgehalt dieses Stahls betrug 1·25%, sein Zementitgehalt war also etwa 18%. Man möchte erwarten, dass die Spektrogramme dieses Stahls, wenigstens wenn er in ausgeglühtem Zustande untersucht wurde, Aus-

kunft über den Kristallbau des Zementits ergeben würden. Fe_3C-Linien konnten aber nicht entdeckt werden, sondern die Spektrogramme enthielten nur die für das α-Eisen charakteristischen Linien. In Tabelle 7 sind die für den gehärteten Stahl erhaltenen r-Werte eingeführt.

Auch in diesem Spektrogramm waren die Streifen ein wenig diffus und verbreitert, was ein Zeichen feinkristallinischer Struktur des Stahls ist. Aus den beobachteten d-Werten der Tabelle 7 ergibt sich eine Kantenlänge des Elementarkubus von 2·88 Å.



Fig. 6.
25% Ni; 0·27% C. Bei 1000° in Wasser abgeschreckt. In flüssiger Luft abgekühlt. 500 fache Vergrösserung.

Zuletzt wurde auch ein gehärteter Schnelldrehstahl von üblicher Zusammensetzung untersucht. Sein Spektrogramm enthielt eine Menge Linien. Unter diesen sind sämtliche α-Eisenlinien vorhanden; im Spektrogramm erschienen aber keine γ-Eisenlinien. In der Tabelle 8 sind die r-Werte des Spektrogramms aufgeführt. Für die Kantenlänge des Elementarkubus des α-Eisens ist der Wert 2·86 Å erhalten worden. Die fremden Streifen des Spektrogramms entsprechen mit Sicherheit der Karbidphase des Stahls. Da diese wahrscheinlich keine einheitliche Substanz ist, sondern aus einer Mischung mehrerer chemischer Ver-

Tabelle 7.

Stahl SKF 1 ($C = 1{\cdot}25\,\%$). Von 760° in Wasser abgeschreckt. Durchmesser des Filmzylinders: 50·3 mm. Expositionszeit: 50 Minuten.

r beob.	r korr.	J	ϑ	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$	d beob.	d ber.	$h_1 h_2 h_3$	Strahlung
23·3	22·2	s.	51·3	0·432	0·187	2·03	2·04	110	K_β
25·8	24·9	st.	56·7	0·474	0·225	2·04	2·04	110	K_α
33·8	32·9	s. s.	75·0	0·609	0·371	1·44	1·44	200	K_β
37·8	36·9	m.	84·1	0·669	0·448	1·45	1·44	200	K_α
43·4	42·5	s. s.	96·8	0·748	0·560	1·18	1·17	211	K_β
49·4	48·5	st.	110·5	0·822	0·676	1·17	1·17	211	K_α
64·5	63·5	st.	145·0	0·954	0·910	1·01	1·02	110 ($n = 2$)	K_α

bindungen besteht, und da ferner die in der Tabelle 8 mitgeteilte Reihe der Interferenzen kaum vollständig sein dürfte, haben wir den Versuch, den Kristallbau der Karbidphase aus diesem Spektrogramm zu ermitteln, für aussichtslos gehalten. Eine spezielle Untersuchung der in den Wolframstählen auftretenden Karbide hat der eine von uns in Angriff genommen und hofft darüber bald berichten zu können.

Tabelle 8.

Schnelldrehstahl „Dannemora Brilliant AX". Von 1275° in Öl abgeschreckt. Durchmesser des Filmzylinders: 50·0 mm. Expositionszeit: 1·5 Stunden.

r beob.	r korr.	J	ϑ	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$	d beob.	d ber.	$h_1 h_2 h_3$	Strahlung	Phase
19·5	18·1	s. s.	41·5	0·354	0·125	—	—	—	—	Karbide
21·5	20·1	s. s.	46·0	0·391	0·153	—	—	—	—	"
22·9	21·4	s. s.	49·0	0·415	0·172	—	—	—	—	"
24·0	22·5	s.	51·6	0·436	0·190	2·01	2·02	110	K_β	α-Eisen
25·3	23·8	s.	54·6	0·459	0·211	—	—	—	—	Karbide
26·5	25·0	st.	57·3	0·480	0·230	2·02	2·02	110	K_α	α-Eisen
27·6	26·1	s.	59·8	0·498	0·248	—	—	—	—	Karbide
34·1	32·6	s. s.	74·7	0·607	0·368	1·44	1·43	200	K_β	α-Eisen
35·3	33·8	s.	77·5	0·626	0·392	—	—	—	—	Karbide
38·4	36·9	st.	84·6	0·673	0·453	1·44	1·43	200	K_α	α-Eisen
41·7	40·2	m.	92·1	0·720	0·518	—	—	—	—	Karbide
43·2	41·7	m.	95·6	0·741	0·549	—	—	—	—	"
44·5	43·0	s. s.	98·6	0·758	0·575	—	—	—	—	"
49·8	48·4	st.	118·9	0·824	0·679	1·17	1·17	211	K_α	α-Eisen
52·0	50·7	s. s.	116·2	0·849	0·721	—	—	—	—	Karbide
53·8	52·5	st.	120·3	0·867	0·752	—	—	—	—	"
56·2	55·0	s.	126·1	0·891	0·797	—	—	—	—	"
57·8	56·8	m.	130·2	0·907	0·823	—	—	—	—	"
63·5	62·7	st.	143·7	0·951	0·904	1·01	1·01	110 ($n = 2$)	K_α	α-Eisen

Ein Spektrogramm eines gehärteten Schnelldrehstahls, der bei 575° angelassen wurde, erwies sich als mit dem obi en völlig identisch.

Die röntgenspektrographischen Untersuchungen des Martensits haben also gezeigt, dass die Hauptmenge seiner Eisenatome genau wie im Ferrit orientiert sind. Das Eisen des Martensits muss also mit dem des Ferrits als identisch angesehen werden, und der grosse Unterschied bezüglich der Härte, der zwischen diesen beiden Strukturbestandteilen herrscht, muss auf die Anwesenheit des Kohlenstoffs im Martensit zurückgeführt werden. Das Problem der Härte des Martensits ist also innig mit der Frage verknüpft, wie die Kohlenstoffatome im Martensit orientiert sind. Leider haben die bisherigen Spektrogramme keine Auskunft darüber gegeben. Durch verbesserte Methoden wird es jedoch hoffentlich späterhin gelingen, die Atomgruppierung der Martensits näher kennen zu lernen.

Eine mögliche Erklärung der Martensitstruktur scheint uns die zu sein, dass amikroskopische Zementitkristalle bei der Entstehung des Martensits gebildet werden, die in der Kristallmasse des Ferrits gleichmässig zerstreut bleiben. Bei dem Anlassen wachsen diese amikroskopischen Zementitkörner zu grösseren Kristallen an und bilden dadurch zusammen mit dem α-Eisen mit steigender Anlasstemperatur die Reihe Troostit, Sorbit und Perlit. Diese Hypothese über die Martensitkonstitution kann also als eine Erweiterung der bekannten kolloidchemischen Erklärung des Anlassvorgangs von C. Benedicks[1]) betrachtet werden. Das Anlassen des gehärteten Stahls ähnelt demgemäss sehr dem Prozess, der bei Erhitzung des klassischen Objekts der Ultramikroskopie, des Goldrubinglases, sich ereignet. Mit Hilfe ihres Ultramikroskops zeigten H. Siedentopf und R. Zsigmondy[2]), dass das Auftreten der schönen roten Farbe einer goldhaltigen Glasmasse auf die Entstehung kolloiden Golds zurückzuführen ist, das mit gesteigerter Temperatur in immer grösseren Teilchen auftritt. Zsigmondy[3]) erklärt diesen Zuwachs der Teilchen in der Weise, dass das Gold bei höherer Temperatur sich aus dem übersättigten Glas ausscheidet und sich an von Anfang her vorhandenen Keimen anlagert. Möglicherweise ereignet sich die Ausscheidung des Zementits aus dem Martensit in derselben Weise. Wahrscheinlicher dürfte es jedoch sein, dass der Zementit schon vom Bildungsaugenblicke des Martensits an in äusserst fein verteilter Form vorhanden ist, und dass der Zuwachs

---

1) Kolloid. Zeitschr. **7**, 290 (1910).
2) Ann. d. Physik [4] **10**, 1 (1903).
3) Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, S. 128–135.

der Zementitkörner bei dem Anlassen eine Koagulation, d. h. eine Vereinigung der amikroskopischen Teilchen bedeutet.

Ob nun die eine oder die andere dieser Annahmen richtig ist, d. h. sowohl ob der Martensit eine feste Lösung des Kohlenstoffs in Ferrit ist, oder ob der Zementit im Ferrit kolloid ausgefällt ist, so dürfte die grössere Härte des Martensits gegenüber der des Ferrits jedenfalls dadurch erklärt werden können. Es ist selbstverständlich, dass das Kristallgitter den zerbrechenden Kräften nicht denselben Widerstand entgegensetzen kann, wenn es rein ausgebildet ist, wie wenn fremde Atome oder Atomkomplexe darin zerstreut sind. Wäre die Anordnung der Kohlenstoffatome im α-Eisengitter des Martensits bekannt, so würde es vielleicht möglich sein, eine theoretische Berechnung der Festigkeit des Gitters durchzuführen. Wir möchten diesbezüglich auf die bekannten sehr wichtigen Arbeiten von M. Born und A. Lande[1]) über die Festigkeit der Kristallgitter hinweisen.

Unter der Annahme, dass die Kräfte, die die Atome in einem Gitterband zusammenhalten, elektrischer Natur sind und sehr einfachen Gesetzen gehorchen, ist es ja diesen Forschern gelungen, die Kompressibilität der Alkalihaloide theoretisch zu berechnen. Sie sind dabei zu Ergebnissen gelangt, die in sehr guter Übereinstimmung mit experimentell gefundenen Werten stehen. Auf diesem Gebiete scheint uns die moderne Kristalluntersuchungsmethode für die metallographische Forschung vielversprechend zu sein. Wenn einmal die Gitter der Metalle und Metallegierungen und die Kräfte, die das Gittergleichgewicht bedingen, bestimmt sind, dürfte es möglich werden, die Festigkeit der metallischen Systeme theoretisch zu ermitteln. Auf diesem Wege wird vielleicht einmal die Festigkeitslehre, die bisher hauptsächlich nur empirisch behandelt werden konnte, einer theoretischen Bearbeitung zugänglich und dadurch auf eine rationelle wissenschaftliche Basis gestellt werden.

VI. Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorstehenden röntgenspektrographischen Untersuchung können folgendermassen zusammengefasst werden:

1. Das Ergebnis von Hull, dass reines Eisen bei gewöhnlicher Temperatur (α-Eisen) raumzentriertes kubisches Gitter besitzt, wurde bestätigt.

[1]) Verh. d. d. Physik. Ges. **20**, 210 (1918).

2. Bei 800—830° C., d. h. innerhalb des sogenannten β-Eisenintervalls, sind die Atome genau in derselben Weise gruppiert, wie im α-Eisen. Da Allotropie fester kristallinischer Substanzen nach unserer Meinung mit Polymorphie gleichbedeutend ist, kann also das β-Eisen nicht als eine besondere Modifikation des Eisens angesehen werden.

3. Im Austenit und im bei 1000° C. stabilen reinen Eisen haben die Kristalle flächenzentriertes kubisches Gitter. Dies ist also für das γ-Eisen charakteristisch, und ein grundlegender Unterschied zwischen α- und γ-Eisen ist damit festgestellt worden.

4. Im Martensit tritt das Eisen in der Form seiner α-Modifikation auf. Das ist auch im bei 1275° gehärteten Schnelldrehstahle ordinärer Zusammensetzung der Fall.

Die obige Mitteilung ist nur ein kurzer Bericht über die ersten Ergebnisse der Anwendung röntgenspektrographischer Methoden auf metallographische Probleme. Die Untersuchungen werden fortgesetzt und werden zusammengesetzte Phasen des Stahls und andere Legierungen umfassen. Neuerdings von Zementit aufgenommene Spektrogramme zeigen, dass der Kristallbau des Zementits mit dem des γ-Eisens verwandt ist, was die gegenseitige Löslichkeit dieser beiden Phasen erklären dürfte. Einige Spektrogramme von Wolframkarbiden sind auch aufgenommen worden. Über diese Untersuchungen wird ein besonderer Bericht bald veröffentlicht werden.

Zum Schlusse möchten wir hier der Leitung der Kugellager A. G. SKF (Aktiebolaget Svenska Kullagerfabriken) in Göteborg unseren ergebenen Dank für die wohlwollende Freigebigkeit bringen, mit der sie unsere Untersuchungen unterstützt hat. Ausgeführt wurde die Arbeit im physikalischen Institut der Universität Lund. Dem Vorstand desselben, Herrn Prof. Dr. Manne Siegbahn, danken wir gleichfalls verbindlichst für das Entgegenkommen, mit dem er uns die Röntgenapparatur zur Verfügung gestellt hat.

Stockholm und Lund, Physik. Institut der Universität.
Mai 1921.

Eine allgemeine Theorie der Elektrolytlösungen.

Von

Jnanendra Chandra Ghosh[1].

(Eingegangen am 31. 5. 21.)

Van 't Hoff machte die Entdeckung, dass Elektrolytlösungen einen abnormen osmotischen Druck besitzen. Für sie gilt die Gleichung $PV = iRT$. Arrhenius kam auf den Gedanken, dass in Lösungen Elektrolyte teilweise in Ionen dissoziieren, und daher

$$i = 1 + (n - 1) \cdot x$$

ist, wo n die Anzahl der Ionen, in die ein Molekül dissoziiert, und x den Dissoziationsgrad bedeutet. Ostwald wendete die Gesetze des chemischen Gleichgewichts auf den Fall der elektrolytischen Dissoziation an und fand, dass seine Gleichung $\frac{x^2}{(1 - x) V} = k$ (V = Verdünnung pro Mol) für schwache Elektrolyte gilt, aber für die starken vollkommen versagte. Auf den folgenden Seiten soll eine neue elektrolytische Lösungstheorie entwickelt werden auf Grund des Gedankens: 1. dass in Lösungen starker Elektrolyte nur Ionen, die elektrischen Anziehungskräften unterliegen, existieren, während wir es 2. bei den mittelstarken und schwachen Elektrolyten mit einem Gleichgewicht zwischen einer nichtpolaren Form, die ein Nichtelektrolyt ist, und einer polaren Form, die sich wie ein starker Elektrolyt verhält, zu tun haben.

Zahl der freien Ionen in einer Salzlösung.

Wenn ein Salz in einem Lösungsmittel aufgelöst wird, spaltet es sich vollständig in Ionen auf. In der Tat finden sich, wie neue Untersuchungen über X-Strahlenanalyse gezeigt haben, selbst in einem festen

[1]) Nach dem englischen Manuskript übersetzt von W. Neumann.

Salzkristall nur Ionen, aber keine Moleküle. Alle Ionen in Lösung besitzen indessen nicht Bewegungsfreiheit. Es bestehen zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen elektrische Anziehungskräfte und infolge dieser Tatsache besteht ein charakteristisches Potential A in dem Innern einer Lösung. (A ist die Arbeit, die erforderlich ist, um die ein Grammolekül bildenden Ionen vollkommen von einander zu trennen.) Nur solche Ionen vermögen sich frei zu bewegen, die eine genügend grosse kinetische Energie besitzen, um dieses elektrische Kraftfeld zu überwinden. Der Bruchteil der Gesamtzahl von Ionen, der diese Arbeit zu leisten und durch einen beliebigen Querschnitt der Lösung hindurchzugehen imstande ist, wird durch den Ausdruck

$$e^{-\frac{A}{nRT}}.$$

gegeben.

Die absolute Grösse von A bei verschiedenen Verdünnungen.

Zu diesem Zweck wollen wir annehmen, dass die entgegengesetzt geladenen Ionen eines Moleküls ein elektrisches Dublett[1]) bilden. Die Entfernung zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen kann leicht gefunden werden, wenn wir uns eine Vorstellung von der wahrscheinlichsten Anordnung der Ionen innerhalb einer Lösung bilden[2]). Nehmen wir ein ein-einwertiges Salz wie KCl. Die einfachste mögliche Anordnung in diesem Falle ist natürlich das kubische Raumgitter, wobei das Kalium- und das Chlorion abwechselnd die Ecken der Würfel einnehmen. Nun entspricht in einem Würfelraumgitter jeder Einheitswürfel einem Punkt, d. h. einem Ion, und da $2N$ Ionen vorhanden

---

[1]) Englisch: electrical doublet.

[2]) Die Veränderung, welche die willkürliche Verteilung erfährt, wenn die Ionen einer interionischen Kraft ausgesetzt sind, wird durch ein von Boltzmann herrührendes Theorem gegeben. Nehmen wir an, dass wir eine grosse Anzahl, etwa n, Augenblicksansichten eines bestimmten Gebietes der Lösung mit nN Ionen gewinnen und dass wir in jeder Ansicht die Lage und das Vorzeichen aller Ionen, über die sie sich erstreckt, beobachten. In einer gewissen Anzahl v dieser n Ansichten wird man die m Ionen in kleinen gleichen Volumina dv_1, $dv_2 \ldots dv_m$, die in den Punkten P_1, $P_2, \ldots P_m$ gelegen sind, finden. Dies sei die P_1-Anordnung. In einer Anzahl v' der Ansichten dieser selben m Ionen wird man sie in Stellungen P'_1, $P'_2, \ldots P'_m$ finden. Dies sei die P'-Anordnung. Bei einer rein willkürlichen Verteilung ist $v = v'$, aber in der durch die interionischen Kräfte bedingten Modifikation ist:

$$v = v'e^{-\frac{A_1 - A_2}{RT}}.$$

Wir möchten annehmen, dass die wahrscheinlichste und häufigste Anordnung die einfachste symmetrische ist.

sind, wird die Entfernung r zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen durch die Gleichung

$$2 N \cdot r^3 = V$$

(ccm Lösung, die ein Grammolekül enthalten) oder

$$r = \sqrt[3]{\frac{V}{2N}}.$$

gegeben.

Die Arbeit, die notwendig ist, um die ein Dublett bildenden Ionen auf unendliche Entfernung von einander zu trennen, ist $\frac{E^2}{Dr}$, wo E die absolute elektrische Ladung ($4,7 \cdot 10^{-10}$ e. st. E.), D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und r die Entfernung zwischen den Ionen des Dubletts bedeutet. Da N Dubletten vorhanden sind, beträgt die zur Trennung aller vorhandenen Ionen auf unendliche Entfernung erforderliche Arbeit

$$A = \frac{NE^2}{D \cdot r} = \frac{NE^2 \sqrt[3]{2N}}{D \sqrt[3]{V}}. \tag{1}$$

Man sieht, dass mit steigender Verdünnung der Wert von A dauernd abnimmt, bis bei unendlicher Verdünnung A null wird.

In ein-zweiwertigen Salzen vom Typus des $BaCl_2$ entsprechen jedem Molekül zwei elektrische Dublette Cl-Ba-Cl. Wir wollen die beiden Chlorionen nacheinander von dem Bariumion trennen. Die zur Trennnng des ersten Chlorions erforderliche elektrische Arbeit ist $\frac{E^2}{Dr}$. Die Arbeit, die zu leisten ist, um das zweite Chlorion abzutrennen, wird grösser sein, da es jetzt von dem doppeltgeladenen Bariumion angezogen wird. Die Arbeit wird $\frac{2E^2}{Dr}$ sein. Die zur Trennung der Ionen des Dubletts $BaCl_2$ aufzuwendende Gesamtarbeit beträgt daher $\frac{3E^2}{Dr}$.

Wie vorher ist die Entfernung r leicht berechenbar, wenn wir annehmen, dass die mittleren Lagen der Ionen in der Lösung der einfachsten symmetrischen Anordnung entsprechen. Die Anordnung der Bariumionen in einem flächenzentrierten kubischen Raumgitter mit den Chlorionen in den Zentren der Einheitswürfel befriedigt offenbar die obige Bedingung. Das ist das einfachste symmetrische Modell, das der Existenz von zwei Chlorionen auf ein Bariumion gerecht wird. Jedes Bariumion ist so mit zwei Einheitswürfeln verbunden und die

lineare Ausdehnung c des Einheitswürfels ist gegeben durch die Gleichung

$$N \cdot 2\,c^3 = V$$

(ccm, die ein Grammolekül enthalten.)

Die Entfernung r wird gegeben durch $\frac{\sqrt[3]{3}}{2}\,c$.

Daher ist

$$A = \frac{3\,N \cdot E^2 \cdot 2\sqrt[3]{2\,N}}{D \cdot \sqrt{3}\sqrt[3]{V}}. \qquad (2)$$

Molekulare Leitfähigkeit elektrolytischer Lösungen.

Es ist wohlbekannt, dass das Ohmsche Gesetz für die elektrolytische Leitung gilt. Es wird daher keine Energie zur Überwindung elektrischer Anziehungskräfte verausgabt. Alle Theorien der elektrolytischen Leitung müssen diese Grundtatsache berücksichtigen. Nach Arrhenius nimmt die molekulare Leitfähigkeit einer Salzlösung mit der Verdünnung zu, weil die Zahl der leitenden Ionen mit steigender Dissoziation wächst. Sie erreicht ein Maximum bei unendlicher Verdünnung, wenn die Dissoziation vollständig ist. Eine glatte Erklärung dieser Erscheinung kann auch die oben vorgeschlagene Theorie gewähren. Mit zunehmender Verdünnung nimmt das Potential A dauernd ab, und daher steigt die Zahl der freien Ionen. Bei unendlicher Verdünnung, bei der A null ist, leiten alle Ionen. Daher ist

$$\mu_v = K \cdot nNe^{-\frac{A_v}{nRT}}$$

und

$$\mu_\infty = K \cdot nN$$

oder

$$\frac{\mu_v}{\mu_\infty} = e^{-\frac{A_v}{nRT}} = \alpha. \qquad (3)$$

Das Verhältnis $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ oder α (der sogenannte Dissoziationsgrad) kann sehr zweckmässig als „Aktivitätskoeffizient“ bezeichnet werden, mit demselben Ausdruck, den Arrhenius in seiner ursprünglichen Arbeit benutzt hat[1]).

$$A_v = nRT \ln \frac{\mu_\infty}{\mu_v} = -\,nRT \ln \alpha. \qquad (4)$$

Für ein-einwertige Salze

$$\frac{NE^2 \cdot \sqrt[3]{2N}}{D \cdot \sqrt[3]{V}} = 2RT \ln \frac{\mu_\infty}{\mu_v} = -\,2RT \ln \alpha. \qquad (5)$$

---

[1]) Bihang der Stockholmer Akad. 8, Nr. 13, 14 (1883).

und für ein-zweiwertige Salze wie $BaCl_2$

$$\frac{6NE^2 \cdot \sqrt[3]{2N}}{D\sqrt{3}\sqrt[3]{V}} = 3RT \ln \frac{\mu_\infty}{\mu_v}. \tag{6}$$

Gleichungen (5) und (6) enthalten die unbekannten Ausdrücke μ_∞, die nur durch Extrapolation zu erhalten sind. Zwecks experimenteller Prüfung können die Gleichungen in die folgende Form gebracht werden

$$\frac{NE^2 \cdot \sqrt[3]{2N}}{2RT \cdot D}\left\{\frac{1}{\sqrt[3]{V_1}} - \frac{1}{\sqrt[3]{V_2}}\right\} = \ln \frac{\mu_{v_2}}{\mu_{v_1}} \tag{7}$$

und

$$\frac{6NE^2 \cdot \sqrt[3]{2N}}{3RT\sqrt{3}D}\left\{\frac{1}{\sqrt[3]{V_1}} - \frac{1}{\sqrt[3]{V_2}}\right\} = \ln \frac{\mu_{v_2}}{\mu_{v_1}} \tag{8}$$

die keinerlei unbekannte Ausdrücke enthalten, auch enthalten sie keine willkürlichen Konstanten, da nur die fundamentalen Naturkonstanten, wie N, E, R darin vorkommen.

Es ist beachtenswert, dass die Gleichungen (5) und (6) für verdünnte Lösungen, für die μ_v nur wenig kleiner als μ_∞ ist, mit dem empirischen Kohlrauschschen Gesetz

$$\mu_v = \mu_\infty - a\sqrt[3]{c}\,[1]$$

identisch werden. So können Gleichungen (5) und (6) in die Gestalt

$$\frac{K}{\sqrt[3]{V}} = \ln \frac{\mu_\infty}{\mu_v} = \frac{\mu_\infty - \mu_v}{\mu_\infty} = 1 - \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$$

oder

$$\mu_v = \mu_\infty(1 - K\sqrt[3]{c}) = \mu_\infty - a\sqrt[3]{c} \tag{9}$$

gebracht werden, und der Aktivitätskoeffizient α

$$\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty} = 1 - K\sqrt[3]{c}. \tag{10}$$

In den Tabellen 1 und 2 sind die Werte der äquivalenten Leitfähigkeit bei verschiedenen Verdünnungen nach den Gleichungen (7) bzw. (8) aus den beobachteten Werten der äquivalenten Leitfähigkeit bei der äquivalenten Verdünnung 100 berechnet worden. Die beobachteten Daten stammen von Kohlrausch und seinen Mitarbeitern.

---

[1] Ann. Phys. Chem. (III) **26**, 161 (1885).

Tabelle 1.
$T = 18^o$. V = äquivalente Verdünnung in Litern.

Salz	$V =$	10	20	1000	5000
KCl	μ_v ber.	111·7	115·7	127·7	129·2
	μ_v beob.	112·0	115·9	127·6	129·1
$NaCl$	μ_v ber.	93·1	96·5	106·4	108·0
	μ_v beob.	92·0	95·7	106·5	107·8
$LiCl$	μ_v ber.	84·0	87·1	96·2	97·5
	μ_v beob.	82·4	86·1	96·5	97·8
$CsCl$	μ_v ber.	114·3	—	130·6	132·5
	μ_v beob.	113·6	—	130·6	132·0
NH_4Cl	μ_v ber.	111·3	115·4	127·4	129·3
	μ_v beob.	110·7	115·2	127·3	128·8
KBr	μ_v ber.	113·6	117·7	129·7	131·7
	μ_v beob.	114·2	117·8	129·4	130·9
KJ	μ_v ber.	112·7	116·7	128·7	130·6
	μ_v beob.	113·9	117·2	128·2	129·5
$NaNO_3$	μ_v ber.	88·5	91·8	101·3	102·8
	μ_v beob.	87·4	91·4	101·8	103·3
$CH_3.COOK$	μ_v ber.	85·9	88·9	98·1	99·6
	μ_v beob.	84·0	87·7	98·3	99·6

Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten ist ganz befriedigend. Noch bessere Übereinstimmung kann bei den Verdünnungen 10 und 20 erzielt werden, wenn eine die Viskositätsänderung berücksichtigende Korrektion eingeführt wird, denn das Verhältnis $\frac{\mu_v \eta_v}{\mu_\infty}$ gibt eine viel bessere Annäherung an die wahren Werte des Aktivitätskoeffizienten als das Verhältnis $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$.

Tabelle 2.
$T = 18^o$. V = äquivalente Verdünnung in Litern und μ_v = äquivalente Leitfähigkeit.

Salz	$V =$	10	20	1000	5000
$BaCl_2$	μ_v ber.	92·0	97·3	116·2	119·5
	μ_v beob.	92·2	96·8	116·9	119·8
$SrCl_2$	μ_v ber.	89·3	95·2	113·8	116·9
	μ_v beob.	90·2	94·4	114·5	117·5
$CaCl_2$	μ_v ber.	87·5	93·2	111·4	114·6
	μ_v beob.	87·9	92·8	111·5	114·4

Die Übereinstimmung ist sehr gut.

Der Temperaturkoeffizient des Aktivitätskoeffizienten in wässrigen Lösungen.

Wenn die Temperatur einer Lösung steigt, nimmt die kinetische Energie der Ionen zu, aber dieser Effekt wird mehr als aufgewogen durch die Zunahme des Wertes A infolge der Abnahme der Dielektrizitätskonstante des Wassers. In der Tat finden wir, dass der Aktivitätskoeffizient mit zunehmender Temperatur schwach abnimmt. Nach Drude wird die Änderung der Dielektrizitätskonstante von Wasser mit der Temperatur zwischen 0° und 76° durch die folgende Gleichung gegeben:

$$D_t = D_{18}\{1 - 0{\cdot}00436\,(t - 18) + 0{\cdot}0000117\,(t - 18)^2\}.$$

Unter der Annahme, dass diese Formel bis hinauf zu 100° gilt, ist die Dielektrizitätskonstante von Wasser bei 100° = 52·6. In Tabelle 3 sind die Werte der Aktivitätskoeffizienten von Kaliumchloridlösung bei 18° und 100° nach Gleichung (5) berechnet und mit den beobachteten Werten von Noyes und Coolidge[1]) verglichen.

Tabelle 3.

Salz	T	$V =$	12·5	100
KCl	18°	α ber.	85·4 %	93·0 %
		α beob.	87·0 %	94·0 %
KCl	100°	α ber.	82·6 %	90·9 %
		α beob.	82·6 %	91·1 %

Die Übereinstimmung ist bemerkenswert. Die Abnahme des Aktivitätskoeffizienten von wässrigen Lösungen mit steigender Temperatur kann so quantitativ erklärt werden.

Die elektrische Leitfähigkeit nicht wässriger Lösungen.

Die einzige Eigenschaft des Lösungsmittels, die in die Gleichungen (7) und (8) eingeht, ist seine Dielektrizitätskonstante. Dies steht in Übereinstimmung mit dem Gedanken Nernsts, der richtigerweise annahm, dass die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels sein Dissoziationsvermögen bestimmt. Die Tabellen 4, 5, 6, 7 und 8 werden zeigen, dass die Gleichungen (7) und (8) innerhalb der Versuchsfehler richtig sind.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 323 (1903).

Tabelle 4.

Lösungsmittel Methylalkohol. $T = 25^{\circ}$. μ_v berechnet aus μ_{128} nach Gleichung (7); die benutzten Daten stammen von Carrara[1]). Die Dielektrizitätskonstante von Methylalkohol bei 20° ist 32·5; bei 25° ist sie etwas niedriger, etwa 31.

Salz	$V=$	32	64	256	512
NaJ	μ_v ber.	68·9	73·5	80·5	83·0
	μ_v beob.	68·8	73·1	79·9	82·2
NaBr	μ_v ber.	67·3	71·8	78·6	81·2
	μ_v beob.	65·8	71·0	79·9	82·8
KJ	μ_v ber.	75·3	80·3	88·0	90·8
	μ_v beob.	73·8	79·5	88·5	91·0

Tabelle 5.

Lösungsmittel Methylalkohol. $T = 25^{\circ}$. V ist die molekulare Verdünnung in Litern und μ_v ist die molekulare Leitfähigkeit. μ_v berechnet aus μ_{128} nach Gleichung (8).

Salz	$V=$	64	256	512
SrJ_2	μ_v ber.	114·6	141·0	151·2
	μ_v beob.	115·3	141·4	153·5

Tabelle 6.

Lösungsmittel Methylalkohol. $T = 25^{\circ}$. μ_v berechnet aus μ_{80} nach Gleichung (7). Daten von Goldschmidt und Thuessen für die molekulare Leitfähigkeit von Salzsäure in Methylalkohol[2]).

Gelöstes	$V=$	40	160	320	640
HCl	μ_v ber.	142·5	159·5	166·7	170·9
	μ_v beob.	141·0	160·5	167·2	171·9

[1]) Gazzetta **26**, I, 119 (1896).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 32 (1912).

Tabelle 7.

Lösungsmittel Äthylalkohol. $T = 25^{\circ}$. Die Dielektrizitätskonstante von Äthylalkohol bei 20° ist 21·7[1]. Bei 25° ist sie ungefähr 21. μ_v ist aus μ_{256} nach Gleichung (7) berechnet. Die beobachteten Daten sind von Jones und Lindsay[2]).

Gelöstes	$V=$	64	128	512
KJ	μ_v ber.	31·0	33·5	38·6
	μ_v beob.	29·6	33·0	38·5

Die Übereinstimmung ist gut.

Die elektrische Leitfähigkeit von Tetraäthylammoniumjodid in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die vollständigste Untersuchung auf dem Gebiete der nicht wässrigen Lösungen ist diejenige von Walden über Lösungen von Tetraäthylammoniumjodid in verschiedenen Lösungsmitteln. Man wird naturgemäss annehmen, dass $N(C_2H_5)_4J$ nach der folgenden Gleichung dissoziiert:

$$N(C_2H_5)_4J = N(C_2H_5)_4^{\cdot} + J'.$$

Die Änderung der äquivalenten Leitfähigkeit mit der Verdünnung, wie sie sich nach Gleichung (7) berechnet, stimmt nicht mit den beobachteten Werten überein. Wenn wir indessen annehmen, dass das Tetraäthylammoniumjodid zuerst Polymerisation erfährt, und dass dann das Doppelmolekül $[N(C_2H_5)_4J]_2$ als ternärer Elektrolyt dissoziiert nach der Gleichung

$$[N(C_2H_5)_4J]_2 = 2\,N(C_2H_5)_4^{\cdot} + J_2'',$$

so stimmen die nach Gleichung (8) berechneten Werte der äquivalenten Leitfähigkeiten äusserst befriedigend mit den beobachteten überein. In der Tat wird eine flüchtige Prüfung der Daten über die Änderung der äquivalenten Leitfähigkeit mit der Verdünnung sofort zu der Überzeugung führen, dass die Ionisation von Kaliumjodid und von Tetraäthylammoniumjodid nicht dem gleichen Typus angehören. Wenn das der Fall wäre, müsste die Änderung der äquivalenten Leitfähigkeit (μ_v) von der gleichen Ordnung sein. In Wirklichkeit aber ändert sich in Methylalkohollösung μ_v für KJ von 80·3 bis 84·5, wenn die Verdünnung

[1]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 130 (1906).

[2]) Amer. Chem. Journ. **28**, 341 (1902).

von 64 auf 128 steigt, während dasjenige von $N(C_2H_5)_4J$ um 8 Einheiten von 83·1 auf 91·1 steigt. Jod hat eine starke Neigung zur Bildung von Komplexionen; wir kennen bereits die Ionen J_3', J_5' usw. Überdies neigt die Ansicht der Elektrochemiker allgemein zugunsten der Annahme von komplexen Molekülen in nicht wässrigen Lösungen. Die genaue Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten der äquivalenten Leitfähigkeit in verschiedenen Lösungsmitteln, wie sie sich aus Tabelle 8 ergibt, lässt keinen Zweifel über die Art der Ionisation dieses Salzes. Natürlich ist Gleichung (8) ebensowohl anwendbar, wenn das Salz folgendermassen dissoziiert:

$$[N(C_2H_5)_4J]_2 = [N(C_2H_5)_4]_2^{\cdot\cdot} + 2J'.$$

In Tabelle 8 sind aus den ausgedehnten Daten Waldens nur einige typische Beispiele für die Gültigkeit der Gleichung (8) angeführt. Es ist die besondere Eigentümlichkeit des Tetraäthylammoniumjodids, dass der gleiche Dissoziationstypus in allen Lösungsmitteln auftritt. Auf dieser Eigenschaft beruhen die vielen Regelmässigkeiten, die Walden in Tetraäthylammoniumjodidlösungen beobachtete. So haben wir sein empirisches Gesetz, dass „wenn Lösungen ein und desselben Normalelektrolyten, Tetraäthylammoniumjodid, in verschiedenen Lösungsmitteln denselben Dissoziationsgrad (Aktivitätskoeffizienten) besitzen, für alle Lösungsmittel das Produkt der Dielektrizitätskonstante und der Kubikwurzel aus der Verdünnung der betreffenden Lösung immer einen konstanten Wert hat. Demnach ist

$$D\sqrt[3]{V} = D'\sqrt[3]{V'} \text{ usw.} = K,$$

wo D, D' usw. die Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel, und V, V' usw. die resp. Verdünnungen, bei denen der Aktivitätskoeffizient des Tetraäthylammoniumjodids den gleichen Wert besitzt, bedeuten." Der theoretische Sinn dieses allgemeinen Prinzips wird sogleich durch Gleichung (6) dargetan. Da die Art der Dissoziation des Salzes immer die gleiche ist, ist die Gleichung

$$\frac{6 \cdot N \cdot E^2 \sqrt[3]{2N}}{D \cdot \sqrt{3} \cdot \sqrt[3]{V}} = 3RT \ln \alpha. \tag{6}$$

auf seine Lösungen in allen Lösungsmitteln anwendbar. Für den gleichen Wert von α ist offenbar

$$D\sqrt[3]{V} = K$$

unabhängig von der Natur des Lösungsmittels.

Tabelle 8.

$T = 25^{\circ}$. V bedeutet die äquivalente Verdünnung und μ_v die äquivalente Leitfähigkeit.

Lösungsmittel	Dielektr.-Konst.					
		$V=$	64	256	512	1024
1. Methylalkohol	31	μ_v beob.	82·1	98·0	103·6	108·6
		μ_v ber. aus μ_{128}	83·1	97·7	104·0	108·9
		$V=$	100	400	800	—
2. Citrakonsäureanhydrid	39	μ_v beob.	18·5	20·6	21·1	—
		μ_v ber. aus μ_{200}	18·5	20·7	21·5	—
		$V=$	100	200	1000	2000
3. Cyanessigsäuremethylester	28	μ_v beob.	20·3	22·1	25·3	26·1
		μ_v ber. aus μ_{500}	20·4	22·2	25·3	26·4
		$V=$	100	200	1000	2000
4. Cyanessigsäureäthylester	26	μ_v beob.	17·7	19·6	22·8	23·6
		μ_v ber. aus μ_{500}	17·9	19·7	22·8	23·8
		$V=$	200	800	1600	3200
5. Methylsulfat	46	μ_v beob.	35·5	38·7	39·6	40·4
		μ_v ber. aus μ_{400}	36·1	38·9	39·9	40·7
		$V=$	200	800	—	—
6. Trimethylborat	8	μ_v beob.	10·2	16·5	—	—
		μ_v ber. aus μ_{400}	10·2	15·8	—	—
		$V=$	100	400	800	—
7. Formamid	84	μ_v beob.	25·0	26·6	27·2	—
		μ_v ber. aus μ_{200}	25·2	26·5	27·0	—
		$V=$	64	256	512	1024
8. Propionitril	27	μ_v beob.	102·0	123·4	131·5	139·4
		μ_v ber. aus μ_{128}	102·6	123·5	131·6	138·6
		$V=$	200	800	1600	—
9. Benzonitril	26	μ_v beob.	37·7	45·0	47·6	—
		μ_v ber. aus μ_{400}	39·0	44·5	46·6	—
		$V=$	100	400	800	1600
10. Nitromethan	39	μ_v beob.	94·0	105·9	109·5	112·0
		μ_v ber. aus μ_{200}	94·5	105·4	109·6	113·0
		$V=$	250	1000	2000	—
11. Dimethylnitromethan	53·3	μ_v beob.	77·5	84·2	86·4	—
		μ_v ber. aus μ_{500}	78·3	83·2	85·0	—
		$V=$	200	800	1600	—
12. Acetylaceton	22	μ_v beob.	56·9	65·5	68·7	—
		μ_v ber. aus μ_{400}	56·7	66·4	70·0	—

Aktivitätskoeffizient von Salzen in Lösungsgemischen.

Hier haben wir die folgende empirische Regel: „Die Leitfähigkeit eines Gemisches von Salzen mit einem gemeinsamen Ion ist gleich derjenigen, die sich auf Grund der Annahme berechnet, dass der Ionisationsgrad (Aktivitätskoeffizient) jedes Salzes den Wert hat, den er besitzen würde, wenn es allein bei einer solchen äquivalenten Konzentration vorhanden wäre, dass die Konzentration des einen oder anderen seiner Ionen gleich der Summe der Äquivalentkonzentrationen aller, in dem Gemisch vorhandenen positiven oder negativen Ionen wäre“[1].

Es seien zwei Lösungen von Natriumchlorid und Kaliumchlorid vorhanden, und ihre äquivalenten Verdünnungen seien V bzw. V'. Wenn x und y ihre respektiven Aktivitätskoeffizienten sind, so ist nach Gleichung (5):

$$\log \frac{1}{x} = K\left(\frac{1}{V}\right)^{1/3}$$

und

$$\log \frac{1}{y} = K\left(\frac{1}{V'}\right)^{1/3}.$$

Wenn die beiden Lösungen miteinander vermischt werden, beträgt das Gesamtvolumen $V + V'$. Aber bei dem Vermischen vollzieht sich eine Verteilung der Anordnung, bis die ganze Lösung gleichförmig ist. Da nur Ionen in der Lösung sind, und da die Anordnung in Natrium- und Kaliumchlorid die gleiche ist, ist die Entfernung zwischen den Natrium- und Chlorionen in einem elektrischen Dublett ebenso gross wie sie gewesen wäre, wenn die Verdünnung $\frac{V+V'}{2}$ betragen hätte. Das Ergebnis ist, dass der Aktivitätskoeffizient von Natriumchlorid im Gemisch demjenigen in der reinen Lösung bei der Verdünnung $\frac{V+V'}{2}$ entspricht, welches die äquivalente Verdünnung des gemeinsamen Ions ist. Das gleiche gilt für das Kaliumchlorid. Bei der Vermischung ist daher

$$\log \frac{1}{x'} = K\left(\frac{2}{V+V'}\right)^{1/3}$$

und

$$\log \frac{1}{y'} = K\left(\frac{2}{V+V'}\right)^{1/3}$$

---

[1] A. A. Noyes, Techn. Quart. **17**, 301 (1904).

wo x' und y' die respektiven Aktivitätskoeffizienten im Gemisch bedeuten. Daher ist $x' = y'$.

Des weiteren, wenn $V = V'$, d. h. wenn die Anfangskonzentrationen der beiden Lösungen die gleichen sind, so ist

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V'} = \frac{2}{V + V'}.$$

Daher ist $x = y = x' = y'$, d. h. der Aktivitätskoeffizient ändert sich nicht, wenn zwei Salzlösungen von der gleichen Äquivalentkonzentration vermischt werden. Dies ist die Bedingung der Isohydrie.

Einfluss von Salzen auf die Löslichkeit von anderen Salzen.

Die folgenden wohlbekannten Sätze über die Löslichkeit wurden ursprünglich auf Grund der elektrolytischen Dissoziationstheorie von Arrhenius und des Massenwirkungsgesetzes formuliert:

1. Die Konzentration des nichtionisierten Teils eines Salzes, das in einer festen Phase vorliegt, hat in verdünnten Lösungen anderer Salze den gleichen Wert, den es besitzt, wenn es allein vorhanden ist[1]).

2. Das Produkt der Konzentrationen der Ionen eines Salzes, das in einer festen Phase vorliegt, hat in verdünnten Lösungen anderer Salze denselben Wert, den es hat, wenn es allein vorhanden ist[2]).

Der erste Satz sollte richtig sein, falls nichtionisierte Salzmoleküle in der Lösung vorhanden sind, denn durch ihre Vermittlung wird das Gleichgewicht zwischen der festen Phase und der Lösung hergestellt, und daher muss ihre Konzentration in Gegenwart der festen Phase konstant bleiben. Arrhenius[3]) zeigte indessen selbst an der Hand seiner eigenen Daten über die Einwirkung auf die Löslichkeit gewisser Silbersalze organischer Säuren, dass die Konzentration des nichtionisierten Teiles mit zunehmender Ionenkonzentration rasch abnimmt, in manchen Fällen in solchem Masse, dass die Gesamtlöslichkeit unter die Konzentration des nichtionisierten Teiles in reinem Wasser sinkt.

Nach der hier entwickelten Theorie braucht die Frage nach der Gültigkeit des ersten Löslichkeitssatzes überhaupt nicht aufgeworfen zu werden, da in Salzlösungen keine Moleküle vorhanden sind und das Gleichgewicht zwischen dem Salz und der Lösung auf andere Weise erreicht wird. Obgleich in der Lösung nur Ionen existieren, nehmen sie nicht alle am Gleichgewicht teil. Nur derjenige Bruchteil

---

[1]) Noyes, Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 243 (1890).

[2]) Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 379 (1889).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 224 (1899).

der Gesamtzahl von Ionen, die vermöge ihrer kinetischen Energie die elektrostatischen Anziehungskräfte überwinden können, ist wirklich von Belang. Vom kinetischen Gesichtspunkt aus sind bei der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf den Gleichgewichtsvorgang zwischen dem festen Salz und der Lösung nur diese freien Ionen in Betracht zu ziehen. Daher sollte der zweite Löslichkeitssatz von Nernst gelten, und zwar so, dass dem Produkt der Ionenkonzentrationen nach der Arrheniusschen Theorie die gleiche Bedeutung zukommt wie dem Produkt der Konzentrationen der freien aktiven Ionen nach der neuen Theorie. Tatsächlich hat Stieglitz[1]) aus dem Studium der Arrheniusschen Daten geschlossen, dass der Satz, der die Konstanz des Produkts der Ionenkonzentrationen ausdrückt, für diese ein-einwertigen Silbersalze annähernd richtig ist, und er regt an, dass derselbe vorderhand als ein annähernd gültiger empirischer Satz angenommen werden soll.

Lichtabsorption durch Salzlösungen.

Die Lichtabsorption durch eine Lösung wird durch die wohlbekannte Gleichung

$$J = J_0 e^{-kl}$$

gegeben, wo l die Schichtdicke der Lösung und k ihren Absorptionskoeffizienten bedeutet, während J_0 und J die Intensitäten des auffallenden und des durchgelassenen Lichtes sind. Wenn nun die Lichtabsorption ausschliesslich auf die Moleküle des Gelösten zurückzuführen ist, so muss der Absorptionskoeffizient einer bestimmten Lösung gleich sein dem Produkt aus dem Absorptionskoeffizienten, der einem Grammmolekül zukommt, und der Molekularkonzentration der Lösung. Wir wollen mit ε den von der Gesamtkonzentration herrührenden molaren Absorptionskoeffizienten bezeichnen. Dann ist

$$J = J_0 e^{-\varepsilon c l} \quad \text{oder} \quad \varepsilon = \frac{\log \frac{J_0}{J}}{cl}. \tag{11}$$

In einer Salzlösung sind nach der Arrheniusschen elektrolytischen Dissoziationstheorie sowohl Ionen wie Moleküle vorhanden.

1. Wenn die Lichtabsorption sowohl von Ionen wie Molekülen herrührt, so ist

$$\varepsilon = \varepsilon' \cdot x + (1 - x)\varepsilon''.$$

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 946 (1908).

Hier sind ε' und ε'' die Absorptionskoeffizienten, die einem Grammion, bzw. einem Grammolekül zukommen, und x der Dissoziationsgrad.

2. Wenn die Farbe nur von den undissoziierten Molekülen herrührt:

$$\varepsilon = \varepsilon''(1 - x).$$

3. Wenn die Absorption nur von den Ionen herrührt:

$$\varepsilon = \varepsilon' \cdot x.$$

In allen diesen Fällen sollte der molare Absorptionskoeffizient mit der Verdünnung variieren, da der Wert von x mit der Verdünnung fortschreitend zunimmt. Schon 1895 zeigte Ewan[1]) in einer Untersuchung über die Lichtabsorption von Kupfersalzen, dass der molare Extinktionskoeffizient bezogen auf die Gesamtkonzentration, sich nicht ändert, wenn die Lösung verdünnt wird, obgleich der elektrolytische Dissoziationsgrad einer sehr beträchtlichen Änderung unterliegt. Auch Hantzsch[2]) kam zu dem gleichen Schluss, auf Grund einer Untersuchung der molaren Absorptionskoeffizienten von Na_2PtCl_2 und H_2PtCl_6 in Wasser, Methylalkohol und Äthylalkohol bei verschiedenen Verdünnungen. Der Wert von ε bleibt durchweg konstant. Die umfassenden Untersuchungen von Bjerrum über die gleiche Frage führten ihn dazu, zum erstenmal die Annahme zu machen, dass nur Ionen in den Lösungen starker Elektrolyte vorhanden sind und dass, da die Lichtabsorption von einem der Ionen herrührt, der molare Extinktionskoeffizient mit der Verdünnung keine Änderung erfährt.

Die elektrische Leitfähigkeit von Säuren und Basen in wässrigen Lösungen — nicht ausschliesslich ein Konvektionsvorgang.

Die Änderung der äquivalenten Leitfähigkeit mit der Verdünnung wird für wässrige Lösungen starker Säuren und Basen nicht richtig durch die Gleichungen (5) und (7) dargestellt. Dieses unregelmässige Verhalten ergibt sich sofort aus Tabelle 9, wo die aus Gleichung (5) berechneten Werte der Aktivitätskoeffizienten mit dem beobachteten Verhältnis $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$[3]) verglichen sind.

Diese Unregelmässigkeit verschwindet, wenn wir von den wässrigen zu nichtwässrigen Lösungen starker Säuren übergehen. In alkoholischen Lösungen z. B. wird Gleichung (7) genau erfüllt, wie aus der

[1]) Proc. Roy. Soc. **57**, 135 (1895).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1216–1227 (1908).
[3]) Noyes und Falk, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 474 (1912).

Tabelle 9.

$V =$	5	10	20	50	100	200	500
α ber. aus Gleich. (5)	0·808	0·844	0·875	0·906	0·924	0·940	0·955
$\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ beob. für HCl	0·909	0·925	0·944	0·962	0·972	0·981	0·988
$\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ beob. für KOH	—	0·887	0·910	0·933	0·945	—	0·970

Tabelle 6 ersichtlich sein wird. Es ist immer schon aufgefallen, dass die Werte der äquivalenten Leitfähigkeit von Säuren und Basen in wässrigen Lösungen nicht von der gleichen Grössenordnung sind, wie diejenigen anderer Salze. So sind die Leitfähigkeiten von Wasserstoff- und Hydroxylion in wässrigen Lösungen bei 18° 318 bzw. 175, während diejenigen der anderen Ionen nie 70 übersteigen. In nichtwässrigen Lösungen wird wiederum diese Anomalie nicht beobachtet. So betragen in Äthylalkohol die Leitfähigkeiten von Wasserstoff- und Hydroxylion 32·1 und 16·5, während diejenigen von Kalium- und Ammoniumion 21·5 und 20 sind. Hier sind die Werte von der gleichen Ordnung. Es ist somit klar, dass die abnormen Leitfähigkeiten der Wasserstoff- und Hydroxylionen in wässrigen Lösungen irgendwie mit den hohen Werten des Verhältnisses $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ für Säuren und Basen in Zusammenhang stehen, da diese beiden Anomalien verschwinden, wenn das Lösungsmittel von Wasser verschieden ist. Gleichung (5) hat eine gute theoretische Grundlage und es erscheint richtiger, anzunehmen, dass das beobachtete Verhältnis $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ nicht der wahre Ausdruck für den Aktivitätskoeffizienten ist, als ihre Gültigkeit anzufechten. Glücklicherweise gibt es indessen eine unabhängige Methode zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten wässriger Lösungen von Säuren und Basen, bei der kein elektrischer Strom durch die Lösung geht und daher der störende Faktor, der mit der abnormen Leitfähigkeit verbunden ist, in Frage kommt. Ellis[1]) hat die elektromotorische Kraft von Ketten des Typus

$$H_2\text{-Gas} \mid HCl\text{-Lösung} \mid \text{Calomel-Element}$$

bestimmt, und hat aus der beobachteten Änderung der elektromotorischen Kraft mit der Verdünnung der Salzsäurelösung den Aktivitäts-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 759 (1916).

koeffizienten bei verschiedenen Verdünnungen berechnet, unter der Annahme, dass bei einer Verdünnung von 1000 l der aus Leitfähigkeitsmessungen erhaltene Wert von α richtig ist. Ming Chow[1]) hat auf ähnliche Weise die Aktivitätskoeffizienten von KOH ermittelt. In Tabelle 10 sind die so erhaltenen Werte von α mit dem theoretischen verglichen.

Tabelle 10.

$V=$	5	10	20	50	100
α für HCl. . .	0·818	0·843	0·874	0·918	0·947
α für KOH . .	0·795	0·846	—	—	0·960
α ber. aus Gleich. (5)	0·808	0·844	0·875	0·906	0·925

Die Übereinstimmung ist recht gut. Die Erklärung des abnorm grossen Wertes von $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ für Säuren und Basen in wässriger Lösung wie auch der abnorm grossen Leitfähigkeiten von $H^\cdot$ und OH' in Wasser ist in dem Gedanken von Arrhenius zu suchen, dass nämlich, da dies die beiden Ionen sind, in die Wasser elektrolytisch zerlegt wird, die Wahrscheinlichkeit für eine Leitung nach der Methode der „Grotthusschen Ketten" vorliegt. (Lösungstheorien S. 138). Es scheint, dass die beobachtete Leitfähigkeit von Wasserstoff und Hydroxylion in Wasser der additive Effekt von zwei getrennten und unabhängigen Vorgängen ist, nämlich (1) dem Transport von Elektrizität durch geladene Teilchen und (2) dem Transport elektrischer Ladungen durch Wassermoleküle infolge abwechselnder Dissoziations- und Wiedervereinigungsvorgänge während des Zusammenstosses mit Wasserstoff- oder Hydroxylion.

In dem ersten Vorgang beteiligen sich nur die freien Ionen an dem Elektrizitätstransport, und ihre Zahl wird durch die Gleichung

$$N' = 2Ne^{-\frac{A}{2RT}}$$

gegeben. Den Mechanismus des Elektrizitätstransports durch Wassermoleküle kann man sich folgendermassen vorstellen:

Ein Wassermolekül ist imstande, in Wasserstoff- und Hydroxylionen, die einzigen Ionen, die abnorme Leitfähigkeit besitzen, zu dissoziieren. Nun ist in einer verdünnten Salzsäurelösung das Wasserstoffion auf allen Seiten von Wassermolekülen umgeben. Es ist wahrscheinlich, dass, wenn ein Wasserstoffion gegen ein Wassermolekül

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 494 (1920).

prallt, das letztere auf irgendeine Weise Dissoziation erleidet. Das so entstehende Wasserstoffion führt die elektrische Ladung durch Konvektion fort, während sich das Hydroxylion des Wassermoleküls mit dem auftreffenden Wasserstoffion verbindet, um ein neues Wassermolekül zu bilden. Es kann wohl sein, dass das Wasserstoffion des Wassermoleküls, das am weitesten von dem Punkte des Zusammenstosses entfernt ist, als geladenes Teilchen abgeschleudert wird, und wenn der Vorgang der Dissoziation und Wiedervereinigung momentan verläuft, wird die elektrische Ladung $(+E)$ offenbar momentan über eine Strecke transportiert, die dem Durchmesser (S) des Wassermoleküls proportional ist. Auf diese Weise wird bei jedem mit Dissoziation verbundenen Zusammenprall eine Entfernung $K_1 S$ erspart, wo K_1 immer ein Bruch ist. Das Ergebnis ist, dass sich das Wasserstoffion mit einer viel grösseren, als seiner wahren, charakteristischen Geschwindigkeit zu bewegen scheint. Nun sei U_H die wahre Geschwindigkeit des Wasserstoffions. Die Gesamtzahl von Zusammenstössen mit Wassermolekülen pro Sekunde beträgt $K_2 N \cdot n \cdot U_H$, wo n die Zahl der Wassermoleküle in 1 ccm ist, und die mit Dissoziation verbundene Anzahl beträgt $K_3 \cdot K_2 \cdot N \cdot n U_H$. Die pro Sekunde ersparte Entfernung

$$= K_1 S \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot N \cdot n \cdot U_H = C.$$

Bei konstanter Temperatur bleibt C, da U_H sich nicht ändert, mit der Verdünnung konstant, vorausgesetzt, dass sich N und n nicht ändern. Nun kann in einer verdünnten Lösung die Zahl der Lösungsmittelmoleküle in 1 ccm immer als konstant betrachtet werden, unabhängig von der Konzentration des Gelösten. Da nach der oben entwickelten Theorie starke Elektrolyte in verdünnten Lösungen vollkommen dissoziiert sind, ist die Zahl der Wasserstoffionen in einer Lösung, die ein Grammolekül enthält, immer konstant. Während an dem ersten Vorgang — dem Transport elektrischer Ladung durch Konvektion — nur die freien Wasserstoffionen teilnehmen, braucht das in dem zweiten Vorgang nicht der Fall zu sein, denn die Wassermoleküle haben Bewegungsfreiheit und die inaktiven Wasserstoffionen sind imstande, Vibrationsbewegungen auszuführen. Überdies ist in verdünnter Lösung die grosse Mehrheit der Ionen frei, und daher können wir, ohne einen grossen Fehler zu machen, behaupten, dass die pro Sekunde gesparte Entfernung C von der Verdünnung unabhängig ist.

Daher erhalten wir für Lösungen von Salzsäure auf Grund der Annahme, dass der Aktivitätskoeffizient α bei jeder Verdünnung den-

selben Wert hat, wie für ein-einwertige Salze

$$\mu_v = \alpha (U_{H^\cdot} + U_{\bar{Cl}}) + C_1 \tag{12}$$

und

$$\mu_\infty = U_{H^\cdot} + U_{\bar{Cl}} + C_1 \tag{13}$$

wo C_1 die von dem zweiten Vorgang herrührende, von der Verdünnung unabhängige Leitfähigkeit ist. Aus Gleichungen (12) und (13) folgt

$$U_H = \frac{\mu_\infty - \mu_v - (1 - \alpha) U_{Cl}}{1 - \alpha} \tag{14}$$

und

$$C_1 = \mu_\infty - U_{H^\cdot} - U_{\bar{Cl}}. \tag{15}$$

Der Wert von α bei jeder Verdünnung ist aus Gleichung (5) berechenbar und da μ_∞, μ_v und U_{Cl} bekannt sind, kann U_H, die wahre Geschwindigkeit des Wasserstoffions, leicht berechnet werden.

Die experimentellen Daten über die Leitfähigkeit von Säuren müssen immer zu demselben Wert von C_1 und $U_{H^\cdot}$ führen, vorausgesetzt, dass die Säure ein starker Elektrolyt ist. Diese Erwartung hat sich vollkommen erfüllt. So ist für eine Salzsäurelösung bei der Verdünnung 10 und der Temperatur von 25° $\mu_v = 390{\cdot}4$, $\mu_\infty = 426$, $U_{\bar{Cl}} = 75{\cdot}8$ und $\alpha = 0{\cdot}844$, woraus folgt $U_{H^\cdot} = 152{\cdot}4$ und $C_1 = 197{\cdot}8$. Für Salpetersäurelösungen von der Verdünnung 10 wiederum geben die zur Verfügung stehenden Daten für $U_{H^\cdot}$ 151·3 und für C_1 198·8[1]. Wir können 152 als den Mittelwert von $U_{H^\cdot}$ bei 25° und 198·5 als denjenigen von C_1 annehmen. Die wirkliche Beweglichkeit des Wasserstoffions ist daher von der gleichen Grössenordnung wie bei den anderen Ionen. Der zweite Vorgang ist demnach für den Transport von ungefähr der Hälfte des elektrischen Stromes in Säurelösungen verantwortlich.

Nachdem die Werte von $U_{H^\cdot}$ und C_1 einmal bestimmt worden sind, ist es möglich, die molekulare Leitfähigkeit jeder starken Säure bei jeder Verdünnung aus Gleichung (12) zu berechnen.

Die Tabellen 11 und 12 zeigen, wie die berechneten Werte mit den beobachteten übereinstimmen. Die Daten der Tabelle 11 sind der Arbeit von Noyes und Falk[2] entnommen, während diejenigen der Tabelle 12 aus der Abhandlung von Wegscheider und Lux[3] stammen.

---

[1] Noyes und Falk.
[2] Loc. cit.
[3] Monatsh. f. Chemie **30**, 436 (1909).

Tabelle 11.

Salz	$V =$	20	100	500	1000	2000
HCl	μ_v ber.	397·6	408·9	416·5	418·5	—
	μ_v beob.	398·4	410·5	418·5	420·4	—
HNO_3	μ_v ber.	393·1	404·5	411·0	—	415·0
	μ_v beob.	393·3	406·0	413·0	—	417·0

Tabelle 12.

Lösungsmittel	$V =$	100	400	1111	1600
Naphtalin-β-sulfonsäure	μ_v ber.	367·2	372·4	375·3	376·3
	μ_v beob.	367·4	374·9	376·9	377·4
Toluol-*p*-sulfonsäure	μ_v ber.	369·9	375·0	377·6	378·5
	μ_v beob.	368·4	375·3	378·2	379·0

Der wirkliche Wert von U_{OH} und C_1 für Basen kann auch auf die gleiche Weise erhalten werden. So ergibt sich aus dem Wert von μ_{10} und μ_∞ für Kaliumhydroxydlösungen der Wert von $U_{OH} = 109$ und C_1 für Basen gleich 66. Tabelle 13 zeigt, wie gut die beobachteten Werte von μ_v mit den aus Gleichung (12) berechneten übereinstimmen.

Tabelle 13.

Salz	$V =$	20	50	100	500
KOH	μ_v ber.	218·4	224·0	227·1	232·5
	μ_v beob.	219·0	225·0	228·0	233·0

Eine Verdünnungsformel für mittelstarke und schwache Elektrolyte.

Bei den schwachen und mittelstarken Elektrolyten nehmen wir in der Lösung einen Gleichgewichtszustand zwischen einer nichtpolaren Form, die gar nicht dissoziiert, und einer polaren Form, die vollkommen in Ionen dissoziiert, an[1]). Das Massenwirkungsgesetz in seiner ur-

[1]) Die schwachen Elektrolyte sind entweder Säuren oder Basen, und wir können den Begriff eines Gleichgewichts zwischen einer echten und einer Pseudoform auf diese ganze Gruppe elektrolytischer Lösungen ausdehnen. So können wir für Säuren mit der Carboxylgruppe ein Gleichgewicht zwischen den Formen

$$\text{(nichtpolar) (1)} \quad \underset{\displaystyle H}{R-\overset{|}{C}=O=O} \rightleftarrows \underset{\displaystyle OH}{R-\overset{|}{C}=O} \quad \text{(polar) (2)}$$

annehmen. Die leichte Oxydation von Aldehyden zu Säuren und die wirkliche Existenz

sprünglichen Gestalt ist indessen nicht auf geladene Körper anwendbar. Es erfordert eine Abänderung in dem Sinne, dass nur die freien Ionen an dem Gleichgewicht teilnehmen. Es sei x der Bruchteil des Gelösten, der bei der Verdünnung V in der polaren Form vorliegt, und es sei α der Aktivitätskoeffizient der Ionen bei der Konzentration $\frac{x}{V}$; $(1-x)$ ist offenbar die Konzentration der nichtpolaren Form, und das Massenwirkungsgesetz wird durch die Gleichung

$$\frac{(\alpha x)^2}{(1-x)V} = K \tag{16}$$

ausgedrückt, und nicht durch die ursprüngliche Ostwaldsche Gleichung

$$\frac{x^2}{(1-x)V} = K.$$

Nun kann α für jede Verdünnung aus Gleichung (5) oder (10) berechnet werden. Im Falle der schwachen Elektrolyte ist x im allgemeinen sehr klein, $\frac{x}{V}$ wird immer so klein, dass es vernachlässigt werden kann, und daher ist α sehr nahe gleich 1 bei allen Verdünnungen. Für sehr schwache Säuren wird daher Gleichung (16) identisch mit dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz.

Für mittelstarke Elektrolyte indessen ist der Aktivitätskoeffizient α nicht immer gleich der Einheit, und Gleichung (16) muss als solche angewandt werden. Nach den früher entwickelten Gedanken können für die äquivalente Leitfähigkeit einer Säure mittlerer Stärke bei 25°

---

eines Peroxyds des Benzaldehyds als intermediäre Oxydationsstufe verleihen der wahrscheinlichen Existenz der (1)-Form eine Stütze. Die obige Auffassung von dem Gleichgewicht erklärt auch, weshalb Salze schwacher Säuren starke Elektrolyte sind. Ein Metallatom bindet sich selten unmittelbar an ein Kohlenstoffatom; daher hört nach der Salzbildung die nicht-polare Form zu bestehen auf, und man erhält nur starke Elektrolyte, die vollkommen dissoziieren. Nach Hantzsch (Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3086 [1906]): „Jedes Auftreten oder jede Veränderung der Körperfarbe bei der Bildung von Salzen (mit farblosen Metallatomen) ist auf intramolekulare Umlagerung zurückzuführen". Die Untersuchungen von Henri, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1316 (1912) zeigen, dass in dem Gebiet $\lambda = 2144-2440$ Å der Extinktionskoeffizient von aliphatischen Säuren, wie Ameisen- oder Essigsäure, sich durch Salzbildung ändert.— eine Tatsache, die zugunsten der obigen Annahmen spricht.

Die schwachen Basen sind wässerige Lösungen von Aminen, und wir haben ein Gleichgewicht zwischen

$$\text{(nichtpolar)}\quad XNH_2 + H_2O \rightleftarrows XNH_3\,.\,OH \quad \text{(polar)}.$$

Für Ammoniaklösungen ist dieses Gleichgewicht bereits untersucht worden.

die folgenden Gleichungen aufgestellt werden:

$$\mu_v = x \cdot 198{\cdot}5 + \alpha x (U_H + U_{\text{Anion}}) \tag{17}$$

wo x die Grammäquivalente Gesamtwasserstoffion bedeutet und $U_H = 152$ bei 25° ist, oder

$$\left.\begin{aligned}
\mu_v &= x \cdot 198{\cdot}5 + (1 - K\sqrt[3]{C})\, x\, (U_H + U_{\text{Anion}}) \\
&\qquad \text{nach Gleichung (10)} \\
&= x\,(198{\cdot}5 + U_H + U_{\text{Anion}}) - K \cdot \left(\frac{x}{V}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot x \cdot (U_H + U_{\text{Anion}}) \\
\text{da } C &= \frac{x}{V} \\
&= x \cdot \mu_\alpha - \frac{K}{\sqrt[3]{V}} \cdot x^{\frac{4}{3}} \cdot (U_H + U_{\text{Anion}}).
\end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Die Gleichung (18) enthält nur eine unbekannte Grösse x, und gestattet daher eine Lösung. Der wahre Wert von x lässt sich indessen leicht durch sukzessive Annäherung erhalten. Nachdem x so festgestellt ist, ist es leicht, α bei der Konzentration $\frac{x}{V}$ zu berechnen. Demnach können alle Faktoren zur Prüfung der Gleichung

$$\frac{(\alpha \cdot x)^2}{(1 - x)\, V} = K$$

aus Leitfähigkeitsdaten erhalten werden. In den Tabellen 14—17 sind vier Säuren in der Reihenfolge zunehmender Stärke ausgewählt worden, um die Gültigkeit der obigen Gleichung darzulegen. Die Werte der molekularen Leitfähigkeit sind der sehr genauen Arbeit von Kendall entnommen, der Wert von μ_∞ für Wasserstoffion bei 25° ist = 350 gesetzt worden, dem Mittel aus den Angaben verschiedener Beobachter, angeführt bei Noyes und Falk.

Tabelle 14.

Cyanessigsäure. $\mu_\infty = 389{\cdot}1$ bei 25°.

V	μ_v	x	α	K
16·82	88·0	0·2370	0·9158	0·00365
33·64	117·0	0·3120	0·9260	0·00361
67·28	152·5	0·4050	0·9352	0·00358
134·56	193·9	0·5125	0·9442	0·00357
269·10	238·7	0·6283	0·9524	0·00358
538·20	282·6	0·7409	0·9606	0·00363
1076·40	320·0	0·8361	0·9673	0·00368

Tabelle 15.

o-Nitrobenzoesäure. $\mu_\infty = 382{\cdot}2$ bei 25°.

V	μ_v	x	α	K
32·0	139·7	0·3810	0·9204	0·00621
64·0	179·0	0·4854	0·9310	0·00620
128·0	221·9	0·5984	0·9407	0·00617
256·0	265·0	0·7106	0·9497	0·00616
512·0	303·6	0·8108	0·9588	0·00622
1024·0	333·5	0·8861	0·9664	0·00627

Tabelle 16.

Dichloressigsäure. $\mu_\infty = 388{\cdot}6$ bei 25°.

V	μ_v	x	α	K
16·0	231·4	0·6337	0·8835	0·0535
32·0	273·2	0·7400	0·9009	0·0534
64·0	309·8	0·8318	0·9174	0·0540
128·0	338·7	0·9020	0·9319	0·0550

Tabelle 17.

Trichlorbuttersäure. $\mu_\infty = 379{\cdot}0$ bei 25°.

V	μ_v	x	α	K
23·6	308·8	0·8616	0·8861	0·1783
47·2	331·7	0·9149	0·9068	0·1720
77·26	343·9	0·9434	0·9195	0·1720
108·0	350·4	0·9566	0·9273	0·1800

Ein Vergleich der Zahlen in Spalte 5 zeigt sofort, dass für jede Säure ein konstanter Wert von K erhalten wird. Die Anwendbarkeit von Gleichung (16) ist so für den ganzen Bereich der mittelstarken Elektrolyte, angefangen von der Cyanessigsäure, die dem Typus nach an die schwachen Elektrolyte grenzt, bis zur Trichlorbuttersäure, deren Stärke mit derjenigen von Mineralsäuren vergleichbar ist, bewiesen worden.

Der osmotische Druck von Salzlösungen und seine Beziehung zum Aktivitätskoeffizienten.

Wir kommen jetzt zu dem Problem zurück, von dem wir ausgingen — der Bedeutung des van't Hoffschen Koeffizienten i. Bei unendlicher Verdünnung, bei der die Ionen voneinander vollkommen unabhängig sind, ist $PV = nRT$. Bei anderen Verdünnungen verhält

sich die Lösung wie ein unvollkommenes Gas, infolge von molekularen Anziehungskräften. Eine Zustandsgleichung, die frei von jeder willkürlichen Annahme ist und die molekularen Anziehungskräfte in Rücksicht zieht, ist in dem Virialtheorem, wie es Clausius[1]) aus rein dynamischen Grundsätzen abgeleitet hat, zu finden. Danach ist

$$PV = \frac{2}{3} \text{ kinetische Energie } - \frac{1}{3} \text{ Virial.}$$

oder

$$PV = nRT - \frac{1}{3} A_v \tag{19}$$

da A_v, die Arbeit, die notwendig ist, um die ein Grammolekül bildenden Ionen zu trennen, natürlich das Virial ist.

Nun ist

$$A_v = nRT \ln \alpha . \tag{4}$$

oder

$$PV = nRT + \frac{1}{3} \cdot nRT \log \alpha . \tag{20}$$

Man wird bemerken, dass Gleichung (20) nur eine einfache Beziehung zwischen dem osmotischen Druck und dem Aktivitätskoeffizienten ist, welche beiden Grössen experimentell bestimmbar sind. Die möglichen Einwände gegen die Methode der Berechnung des Wertes von A, die notwendigerweise willkürlich sein muss, können nicht gegen diese Gleichung erhoben werden.

Daher ist

$$i = n \left\{ 1 + \frac{1}{3} \ln \alpha \right\} . \tag{21}$$

Nach Arrhenius

$$i = 1 + (n - 1)\alpha . \tag{22}$$

Bei unendlicher Verdünnung führen Gleichungen (21) und (22) zu dem gleichen Grenzwert von $i = n$. Bei anderen Verdünnungen geben die beiden Gleichungen verschiedene Resultate. Es soll hier untersucht werden, welche von diesen Gleichungen mit den tatsächlichen Beobachtungen am besten übereinstimmt (Tabelle 18).

Wert von i für ein-einwertige Salze.

Die Methode, um i mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen, gründet sich auf Beobachtungen über die Gefrierpunktserniedrigung von Salzlösungen. Alle diese Beobachtungen zeigen, dass i mit der Verdünnung kontinuierlich zunimmt, bis der Grenzwert n erreicht ist.

---

[1]) Phil. Mag. [IV] **40**, 122 (1870).

Tabelle 18.

$V=$	2	5	10	20	50	100
α für ein-einwertige Salze nach Gl. (5)	0·748	0·808	0·844	0·875	0·906	0·924
α für ein-zweiwertige Salze nach Gl. (6)	—	—	0·678	0·735	0·797	0·840

Noyes und Falk[1]) haben ziemlich vollständige Angaben über diese Untersuchungen gemacht. Sie haben den Daten der verschiedenen Beobachter nicht das gleiche Gewicht beigemessen, und daher ist ihr Mittelwert von i etwas willkürlich. In Tabelle 19 habe ich den Mittelwert der molekularen Gefrierpunktserniedrigung auf der einfacheren aber noch willkürlichen Grundlage wiederberechnet, dass der wahrscheinliche Fehler der verschiedenen Beobachter annähernd derselbe ist. Den Wert von i erhält man, indem man die mittlere molekulare Gefrierpunktserniedrigung durch 1·858 dividiert. In der Fussnote sind die Arbeiten der Beobachter zitiert, deren Daten zur Berechnung des Mittelwertes von i gedient haben.

Tabelle 19.

Salz	$V=$	2	5	10	20	50	100
KCl[2])	$i=$	1·800	1·833	1·862	1·886	1·922	1·947
$NaCl$[3])	$i=$	1·824	1·850	1·880	1·897	1·928	1·945
$LiCl$[4])	$i=$	—	—	1·901	1·912	1·928	1·937
$CsCl$[5])	$i=$	1·780	—	1·878	1·892	1·930	—
$NaBr$[6])	$i=$	—	1·871	1·891	1·911	—	—
KBr[7])	$i=$	1·813	1·841	1·870	1·910	1·929	—

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1020 (1910).

[2]) Jones, Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 110; **12**, 639 (1893); Loomis, Ann. Phys. Chem. **51**, (III), 500 (1894); **57**, 495 (1896); **60**, 523 (1897); Loomis, Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 578 (1900); **37**, 406 (1901); Lewis, Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 365 (1894); Abegg u. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 681 (1894); **20**, 207 (1896); Whetham, Zeitschr. f. physik. Chem. **33**, 344 (1900); Raoult, Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 617 (1898); Jahn, Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 129 (1905); **59**, 31 (1907); Richards, Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 563 (1903); Bedford, Proc. Roy. Soc. **83** (A), 454 (1910).

[3]) Jones, Loomis, Raoult, Abegg, Jahn, Hausrath, Ann. d. Physik **9**, 522 (1902); Osaka, Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 560 (1902).

[4]) Loomis, Jahn.

[5]) Jahn, Biltz, Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 185 (1902).

[6]) Jahn.

[7]) Jahn, Biltz.

Tabelle 20.

Mittelwert von i für ein-einwertige Salze bei verschiedenen Verdünnungen, gewonnen aus Tabelle 19.

$V =$	2	5	10	20	50	100
i	1·805	1·849	1·880	1·900	1·935	1·942

Tabelle 21.

Mittelwert von i für ein-zweiwertige Salze bei verschiedenen Verdünnungen.

Salz	$V =$	10	20	50
$CaCl_2$ [1]	$i =$	2·624	2·685	2·789
$MgCl_2$ [2]	$i =$	2·677	2·708	2·763
$SrCl_2$ [3]	$i =$	2·629	2·673	2·781
$BaCl_2$ [4]	$i =$	2·580	2·640	2·712
$ZnCl_2$ [5]	$i =$	2·579	2·666	2·771
$Co(NO_3)_2$ [6]	$i =$	2·700	2·760	—
$Cu(NO_3)_2$ [7]	$i =$	2·630	2·730	—
$Ni(NO_3)_2$ [8]	$i =$	2·600	2·670	2·810

Tabelle 22.

Mittelwert von i für ein-zweiwertige Salze, gewonnen aus Tabelle 21.

$V =$	10	20	50
$i =$	2·620	2·691	2·771

Das von Noyes und Falk erhaltene, der Wahrscheinlichkeit nach bewertete Mittel der „Molekularzahl i" für Salze von ein-einwertigem Typus ist in Tabelle 23 zum Vergleich mit eingeschlossen. Es ist zu beachten, dass dieser Mittelwert unter Ausschluss der Daten über die Molekularzahl von Lithiumchlorid und Natriumbromid erhalten worden

[1] Loomis, Jones und Pearce.
[2] Loomis.
[3] Loomis, Jones und Pearce.
[4] Bedford, Loomis, Jones, Whetham.
[5] Jones.
[6] Jones und Pearce.
[7] Jones und Pearce.
[8] Jones und Pearce.

ist. Für ein-zweiwertige Salze geben Noyes und Falk kein bewertetes Mittel an, sondern bemerken, „dass die Werte der Molekularzahlen von ähnlicher Grösse sind. Ihr Bereich erstreckt sich 2·57—2·68 bei der Verdünnung 10 und von 2·71—2·77 bei der Verdünnung 50“.

Tabelle 23.

Ein-einwertige Salze.

$V=$	2	5	10	20	50	100
i nach Noyes u. Falk	1·804	1·837	1·865	1·887	1·925	1·937
i beobachtet	1·805	1·849	1·880	1·900	1·935	1·942
i nach Gl. (21)	1·806	1·859	1·887	1·910	1·934	1·947
i nach Gl. (22)	1·748	1·808	1·844	1·875	1·906	1·924

Tabelle 24.

$V=$	10	20	50
i beobachtet für ein-zweiwertige Salze	2·620	2·691	2·771
i nach Gl. (21)	2·616	2·695	2·773
i nach Gl. (22)	2·356	2·470	2·594

Es ist offensichtlich, dass die auf das Clausiussche Theorem gegründete Gleichung (21)

$$i = n\left\{1 + \frac{1}{3} \ln \alpha\right\}$$

mit den experimentellen Ergebnissen besser übereinstimmt. Die Arrheniussche Gleichung versagt deutlich bei den ein-zweiwertigen Salzen. Jones versuchte, diese Anomalie durch seine Hydrattheorie zu erklären. Der hohe Wert von i rührt nach ihm von der Tatsache her, dass sich das Lösungsmittel mit dem Gelösten verbindet, dass das Verhältnis der Zahl der Moleküle des Gelösten zu der Zahl der Lösungsmittelmoleküle zunimmt und daher i abnorm gross wird. Seine Theorie mag für konzentrierte Lösungen richtig sein. Dagegen wohnt der Tatsache, dass in verdünnten Lösungen ungefähr 150 Wassermoleküle mit einem Ion verbunden sein müssten, um den Unterschied zwischen dem beobachteten Wert von i und dem nach der Arrheniusschen Gleichung berechneten, zu erklären, einige Unwahrscheinlichkeit inne. Die Hydrattheorie der verdünnten Lösungen wird einfach überflüssig im Hinblick auf die vollkommene Gültigkeit des Clausiusschen Theorems, wie sie oben bewiesen worden ist.

Noyes und Falk[1]) haben auf Grund einer kritischen Untersuchung der Angaben über die Gefrierpunktserniedrigung ein-einwertiger Salze das folgende empirische Gesetz abgeleitet

$$i = 2 - b\sqrt[3]{C}.$$

Es ist bereits gezeigt worden, dass

$$i = n\left\{1 - \frac{1}{3}\log_e\frac{1}{\alpha}\right\}$$

$$= n\left\{1 - \frac{1}{3}K\sqrt[3]{C}\right\} \quad \text{nach Gleichung (5)}$$

$$= n - \frac{1}{3}\cdot n\cdot K\cdot\sqrt[3]{C}$$

$$= 2 - b\sqrt[3]{C} \text{ für ein-einwertige Salze, wo } n = 2.$$

Das empirische Gesetz von Noyes und Falk, das den osmotischen Druck mit der Konzentration verbindet, kann so leicht aus dem Virialtheorem abgeleitet werden und hat daher eine theoretische Bedeutung erhalten.

Zum Schluss ist es mir eine sehr angenehme Pflicht, den Herren Prof. Geheimrat Haber und Prof. Dr. H. Freundlich meinen herzlichsten Dank auszusprechen für ihre gütige und kollegiale Anregung, meine Arbeit in deutscher Sprache herauszugeben. Auch Herrn Dr. Neumann spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus für die Übersetzung meines englischen Manuskriptes.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 101 (1910).

Physical.-chemisches Institut, University College of Science,
Kalkutta, Indien.

Studien zur chemischen Affinität. XIII[1].

Die Umwandlungsaffinität in Systemen fester Salze.

Von

J. N. Brönsted.

(Aus dem physik.-chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Kopenhagen).

(Eingegangen am 11. 5. 21.)

In einer früheren Arbeit[2]) habe ich eine Methode von ganz allgemeinem Charakter entwickelt für die Bestimmung der Affinität von Reaktionen zwischen festen leichtlöslichen Salzen. Die Methode war auf den Nachweis basiert, den die thermodynamische Grundgleichung zwischen den Mischungsarbeiten A_1 und A_2 in einer binären Mischung,

$$x\frac{dA_1}{dx}+(1-x)\frac{dA_2}{dx}=0,$$

wo x den Molenbruch darstellt, auch dann ihre volle Gültigkeit behält, wenn die betreffende Mischung mit beliebig vielen anderen Komponenten gesättigt ist. Wenn wir nun als Beispiel die Umwandlung:

$$KCl + NaClO_3 \longrightarrow NaCl + KClO_3$$

betrachten, so ist wie früher[3]) gezeigt, die Affinität einer solchen Reaktion gleich dem Unterschied des chemischen Potentials von einer der

---

[1]) Nr. X dieser Reihe findet sich in Kgl. Danske Vid. Selsk. Skrifter (7) **12**, 6 (1915); Nr. XI in Kgl. Danske Vid. Selsk. math. fys. Medd. **1**, 3 (1917); Nr. XII ib. **1**, 5 (1918); alle in dänischer Sprache.

[2]) Nr. XII dieser Reihe.

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 811 (1911).

Komponenten des instabilen Systems in den beiden stabilen Triadengemischen also z. B. von KCl in den beiden festen Systemen:

$$NaCl + KClO_3 + KCl \tag{1}$$

und

$$NaCl + KClO_3 + NaNO_3 . \tag{2}$$

Dieser Unterschied ist nun nach dem obigen, mittels der auf die mit dem stabilen System

$$NaCl + KClO_3$$

gesättigten KCl-Lösungen angewandten thermodynamischen Grundgleichung aus der Wasserdampfdruckkurve zu berechnen, indem der Gehalt an KCl sich allmählich von der Triadelösung (2) bis Triadelösung (1) ändert.

Die Messung der Umwandlungsaffinität ist somit auf eine einfache Bestimmung der Dampfdruckkurve zwischen den Triadepunkten reduziert. Sie gibt, wie auch in der zitierten Abhandlung gezeigt wurde, ohne Schwierigkeit sehr genaue Resultate. Es ist aber eine notwendige Forderung, um genügende Dampfdrucksänderungen zu haben, dass die betreffenden Salze leichtlöslich sind.

Gerade für schwerlösliche Salze lässt sich nun aber eine andere gleichfalls sehr allgemeine Methode aufstellen. Es hat sich gezeigt, besonders durch elektrometrische und Löslichkeitsbestimmungen, dass die im Allgemeinen selbst für sehr verdünnte Elektrolytlösungen nicht gültigen Gasgesetze ihre volle Gültigkeit behalten, wenn als Lösungsmittel relativ konzentrierte Lösungen von anderen Salzen angewandt werden[1]. Weil im Falle der Gültigkeit der Gasgesetze keinerlei Schwierigkeiten der Affinitätsbestimmung nach bekannten Prinzipien begegnen, so sind wir durch diesen Nachweis im Besitz einer ganz allgemeinen Methode gesetzt worden, nur mit Ausschluss von solchen Salzen, die in gleichionigen oder ungleichionigen Lösungsmitteln nicht genügend schwerlöslich sind, um bei Sättigung die Totalkonzentration der als Lösungsmittel dienenden Salzlösung nur unwesentlich zu beeinflussen.

Im folgenden sollen einige Zahlen mitgeteilt werden, die gelegentlich aus einer Untersuchung über die Löslichkeit schwerlöslicher Metallammoniakverbindungen hervorgegangen sind, und die als Beispiel einer Affinitätsberechnung nach dem letztgenannten Prinzip dienen können.

---

[1]) Brönsted, Medd. fr. k. Vet. Akad. Nobelinstitut **5**, 25 (1919); Kgl. Danske Vid. Selsk. math. fys. Medd. **3**, 9 (1920).

Es handelt sich um die Umwandlung von Chloro- und Bromopentammin-cobalt-halogenide nämlich:

$$[Cl]Br_2 + [Br]Cl_2 \longrightarrow [Cl]Cl_2 + [Br]Br_2,$$

wo

$$[Cl] = Co\frac{Cl}{(NH_3)_5}$$

und

$$[Br] = Co\frac{Br}{(NH_3)_5}.$$

Alle sind im Wasser recht schwerlösliche Salze. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden bei $t = 0$ ausgeführt unter Anwendung von 0·5 molare Kaliumformiat- und Natriumchloratlösungen oder Gemische von diesen Salzen und Alkalihalogeniden von der Gesamtkonzentration 0·5. Die Daten sind aus den nachfolgenden Tabellen zu entnehmen[1]).

Tabelle 1.

Lösungsmittel K-Formiat + KCl, $c_t = 0{\cdot}5$.

c	$[Cl]Cl_2$	$[Br]Cl_2$
0	0·01606	0·01010
0·01012	0·01289	0·00706
0·02024	0·01014	0·00474

Tabelle 2.

Lösungsmittel K-Formiat + KBr, $c_t = 0{\cdot}5$.

c	$[Cl]Br_2$	$[Br]Br_2$
0	0·01311	0·00562
0·01015	0·00989	0·00280
0·02030	0·00726	0·00134

Tabelle 3.

Lösungsmittel $NaClO_3 + NaCl$, $c_t = 0{\cdot}5$.

c	$[Cl]Cl_2$	$[Br]Cl_2$
0	0·01919	0·01213
0·01	0·01582	0·00905
0·02	0·01290	0·00652

[1]) Die Methode der Löslichkeitsbestimmung ist in einer in Journ. Amer. Chem. Soc. 43 (1921): „Studies on Solubility III" zu erscheinender Abhandlung beschrieben.

Tabelle 4.

Lösungsmittel $NaClO_3 + KBr$, $c_t = 0{\cdot}5$.

c	$[Cl]Br_2$	$[Br]Br_2$
0	0·01548	0·00666
0·01	0·01209	0·00377
0·02	0·00929	—

c bedeutet die Konzentration des Alkalihalogenids. Zweite und dritte Kolonne enthält die entsprechenden Löslichkeitsdaten in molaren Konzentrationen ausgedrückt.

Tabelle 5.

Löslichkeitsprodukte $\times 10^6$ in den Kaliumformiatlösungen.

c	$P_{[Cl]Cl_2}$	$P_{[Cl]Br_2}$	$P_{[Br]Cl_2}$	$P_{[Br]Br_2}$
0	16·54	9·01	4·12	0·709
0·01	16·61	8·86	4·15	0·697
0·02	16·65	8·81	4·18	0·707

Tabelle 6.

Löslichkeitsprodukte $\times 10^6$ in den Natriumchloratlösungen.

c	$P_{[Cl]Cl_2}$	$P_{[Cl]Br_2}$	$P_{[Br]Cl_2}$	$P_{[Br]Br_2}$
0	28·3	14·84	7·14	1·18
0·01	27·4	14·14	7·14	1·16

P bedeutet das Löslichkeitsprodukt. Der auffallende Unterschied zwischen der Löslichkeit in Kaliumformiat und Natriumchlorat stimmt mit dem Verhalten von Chloraten und Formiaten als Lösungsmittel im allgemeinen.

Die Berechnung der Affinität der betreffenden Umwandlung mittelst der Gasgesetze geschieht nach der Formel:

$$A = RT \log \frac{P_{[Cl]Br_2} \cdot P_{[Br]Cl_2}}{P_{[Cl]Cl_2} \cdot P_{[Br]Br_2}},$$

für deren Auswertung fünf unabhängige Werte von

$$\frac{P_{[Cl]Br_2} \cdot P_{[Br]Cl_2}}{P_{[Cl]Cl_2} \cdot P_{[Br]Br_2}} = \pi$$

aus den Tabellen 5 und 6 zu entnehmen sind. Diese Werte nebst

den jedem von diesen gehörigen Lösungsmitteln sind in Tabelle 7 angeführt:

Tabelle 7.

Lösungsmittel	π
K-Formiat	3·16
K + 0·01 norm. Halogenid	3·15
K + 0·02 norm „	3·19
Na-Chlorat	3·15
Na + 0·01 Halogenid	3·14
	Mittel: 3·16

Der Mittelwert $\pi = 3{\cdot}16$, in dem obigen Ausdruck für A eingeführt, liefert, indem wir $T = 273$ setzen: $A_{0°} = 621$ cal.

Die Unsicherheit dieses Wertes dürfte wegen der guten Übereinstimmung der π-Werte den Betrag von 1% kaum übersteigen.

Wir sehen das stabile System

$$[Cl]Cl_2 + [Br]Br_2$$

wiederum dadurch charakterisiert, dass die schweren Ionen unter sich und die leichteren Ionen unter sich verbunden sind, ganz wie es in den Systemen der Alkalihalogenide der Fall war[1]).

Zusammenfassung.

Es wurden zwei allgemeine Prinzipien für die Messung von Umwandlungsaffinitäten in Salzsystemen besprochen. Das eine von diesen wurde zur Bestimmung der folgenden Reaktion zwischen festen Salzen:

$$\left[Co{}^{Cl}_{(NH_3)_5}\right]Br_2 + \left[Co{}^{Br}_{(NH_3)_5}\right]Cl_2 \longrightarrow \left[Co{}^{Cl}_{(NH_3)_5}\right]Cl_2 + \left[Co{}^{Br}_{(NH_3)_5}\right]Br_2$$

angewandt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 82, 638 (1913).

Kopenhagen, Mai 1921.

Zur Theorie der Zustandsgleichungen.

Zweiter Teil.

Von

Mario Basto Wagner.

† 27. 5. 21.

(Eingegangen am 31. 5. 21.)

Zur Theorie der Verdampfungswärme und des inneren Druckes.

Unter der van der Waalsschen Voraussetzung, dass der Wirkungsradius der Anziehungskraft, welche die Moleküle aufeinander ausüben, so gross ist, dass alle von den Nachbarmolekülen auf ein im Flüssigkeits- oder Gaskern befindliches Molekül ausgeübten Anziehungskräfte sich gegenseitig aufheben, lässt sich auf Grund der folgenden Überlegungen ein allgemeiner Ausdruck für die totale Verdampfungswärme w, d. h. die Summe der inneren Verdampfungswärme w_i und der äusseren Arbeit A, gewinnen.

Den Übergang eines Stoffes aus dem flüssigen in den dampfförmigen Zustand kann man sich auf zwei Wegen bewerkstelligt denken; einmal längs der empirischen, inhomogene, aber stabile Zustände durchlaufenden Isotherme, das andere Mal längs der theoretischen, aber homogene, allerdings teils metastabile, teils labile Zustände durchlaufenden Isotherme. Letztere Überführung findet also ohne Diskontinuität statt.

Wir denken uns nun die Gewichtseinheit des Stoffes in flüssigem Zustande in einem Würfel von geeigneter Grösse eingeschlossen. Die der Wand anliegende Stoffschicht von veränderlicher Dichte werde durch eine undurchdringliche mathematische Fläche, welche indessen die wechselseitigen Kohäsionskräfte zwischen Wandschicht und Kern

in keiner Weise beeinträchtigt, vom Kern geschieden. Dann übt der Stoff im Kern auf die starre mathemathische Fläche den kinetischen Druck π_f aus, während die Würfelwände wie vor der Einführung der trennenden Fläche den äusseren Druck p erfahren. Dies gilt allerdings nur unter der Voraussetzung, dass die Neugruppierung der Moleküle um die mathematische Fläche die Gesamtordnung aller übrigen nicht wesentlich beeinflusst. Von dieser Voraussetzung kann man sich übrigens befreien, falls man von der Einführung der undurchdringlichen Fläche absieht und sie durch eine ideelle ersetzt. Der kinetische Druck ist dann durch die Bewegungsgrösse der die Einheit der Fläche in der Zeiteinheit passierenden Moleküle bestimmt.

Während nun unser Stoff in homogener Weise vom Flüssigkeitsvolumen v längs der theoretischen Isotherme in das Volumen des Dampfes V übergeht, nimmt der kinetische Druck π von π_f bis π_d ab. Die Arbeit, die er hierbei leistet, ist nun gleich der totalen Verdampfungswärme w. Es ist demnach:

$$w = \int_v^V \pi \, dv .$$

Je nach dem Ausdrucke für π, den man bei der Integration dieser Gleichung verwendet, erhält man verschiedene Werte für w.

So wird für den Wert von π, den man aus der Zustandsgleichung

$$\pi \left(v - \frac{b}{m} \right) = \frac{RT}{m}$$

erhält,

$$w = \frac{RT}{m} \ln \frac{V - \frac{b}{m}}{v - \frac{b}{m}} .$$

Verwendet man dagegen die strengere Zustandsgleichung

$$\pi v = \frac{RT}{m} \left(1 + \frac{b}{m \cdot v} + \alpha_1 \frac{b^2}{m^2 v^2} + \cdots \right), \tag{1}$$

so wird

$$w = \frac{RT}{m} \ln \frac{V}{v} + \frac{RTb}{m^2} \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{V} \right) + \frac{RT\alpha_1 b^2}{2 m^3} \left(\frac{1}{v^2} - \frac{1}{V^2} \right) + \cdots .$$

Unter der Annahme, dass die van der Waalssche Voraussetzung der Wirklichkeit entspricht, lässt sich der Wert des inneren Druckes eines Stoffes für alle möglichen Zustände des Stoffes aus den Versuchsdaten ermitteln.

Aus der obigen Betrachtung geht nämlich hervor, dass die totale Änderung des Energieinhaltes der Gewichtseinheit eines Stoffes beim Übergang aus dem Volumen v in das Volumen V — wir beschränken uns jetzt also nicht mehr auf die Überführung aus der flüssigen in die dampfförmige Phase, sondern umfassen alle möglichen Übergänge — durch das Integral

$$\int_v^V \pi \, dv \tag{2}$$

dargestellt wird. Dieselbe Änderung kann man aber noch auf andere Weise zum Ausdruck bringen. Sie stellt ja die Summe der geleisteten äusseren Arbeit und der Gesamtarbeit der inneren Kräfte dar. Erfolgt die Zustandsänderung isotherm, so ist erstere Arbeit gleich

$$\int_v^V p \, dv,$$

letztere gleich

$$\int_{\varepsilon_v}^{\varepsilon_V} d\varepsilon,$$

worin ε die innere Energie der Gewichtseinheit bedeutet. Nun ist

$$\int_{\varepsilon_v}^{\varepsilon_V} d\varepsilon = \int_v^V \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dv = \int_v^V \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] dv.$$

Der Energieunterschied beider Zustände hat somit auch den Wert

$$\int_v^V p \, dv + \int_v^V \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] dv. \tag{3}$$

Aus (2) und (3) folgt:

$$\int_v^V \pi \, dv = \int_v^V T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv$$

und schliesslich

$$\pi = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

Da nun $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ aus experimentellen Daten ermittelt werden kann, so ist damit π ebenfalls bestimmt.

Auf Grund der eingangs erwähnten van der Waals schen Voraussetzung können wir noch auf andere Weise zu einem Ausdruck für die totale Verdampfungswärme eines Stoffes gelangen.

Ist eine Flüssigkeit in Berührung mit dem zugehörigen Dampf und das System in stabilem Gleichgewicht, so machen wir bezüglich des Gebietes, wo Flüssigkeit und Dampf sich berühren, die Annahme, dass die Dichte d_f der flüssigen Phase nicht etwa unvermittelt in die der dampfförmigen, d_d, übergeht, sondern innerhalb einer Schicht endlicher Dicke sich stetig ändert.

Wir wollen nun zunächst die Arbeit ermitteln, die nötig ist, um die Gewichtseinheit des Stoffes aus der flüssigen in die dampfförmige Phase überzuführen. Zu diesem Zwecke betrachten wir einen Teil der Übergangsschicht, der aus einer geraden Zylinderfläche vom Querschnitt 1 und den beiden die Zone abgrenzenden Ebenen gebildet wird. Die Entfernung dieser parallelen Ebenen stellt die Dicke h_z der Übergangszone dar. Durch Ebene parallel zu den vorerwähnten und in Abständen dh voneinander zerlegen wir unseren Zylinder in Volumelemente vom Inhalte dh. Die in einem derartigen Element enthaltene Stoffmenge ist dann $d_h \cdot dh$, wenn d_h die Stoffdichte im Element bezeichnet. Auf diese Masse wirken nun einerseits das Druckgefälle, andererseits die Anziehungskräfte des umgebenden Stoffes. Wirkt von unten auf das Element der Druck π, von oben der Druck $\pi - d\pi$, so wird die Masse des Elements nach oben mit einer Kraft $d\pi$ getrieben. Die Dichte unterhalb des Elements ist andererseits grösser als oberhalb desselben, somit ist die Kraft, mit der die Masse $d_h \cdot dh$ nach unten gezogen wird, grösser als die, welche sie aufwärts treibt. Ist die Resultante aller Anziehungskräfte auf die Masseneinheit in der Höhe h gleich $F(h)$, so wird die Masse unseres Elementes mit der Kraft $F(h) \cdot d_h \cdot dh$ nach unten getrieben. Damit Gleichgewicht herrscht, d. h. die Masse unseres Raumelements in Ruhe verharrt, ist offenbar erforderlich, dass die einander entgegenwirkenden Kräfte $d\pi$ und $F(h) \cdot d_h \cdot dh$ einander gleich sind. Die Gleichgewichtsbedingung wird demnach:

$$-d\pi = F(h) \cdot d_h \cdot dh$$

oder

$$-\frac{d\pi}{d_h} = F(h) \cdot dh\,.$$

Das negative Vorzeichen bringt zum Ausdruck, dass mit wachsender Höhe der Druck abnimmt.

Integriert man nun diesen Ausdruck zwischen den Grenzen $\pi = \pi_f$

und $\pi = \pi_d$ bzw. $h = 0$ und $h = h_z$, so wird

$$\int_{\pi_f}^{\pi_d} \frac{1}{d_h} \cdot d\pi = \int_0^{h_z} F(h) \cdot dh ,$$

und es stellt die rechte Seite dieser Gleichung die gesuchte Arbeit dar.

Diese Arbeitsgrösse ist aber durchaus nicht identisch mit der inneren Verdampfungswärme, wie Stefan und andere angenommen haben. Die folgenden Betrachtungen mögen dies erhärten.

Das totale Differential des Ausdruckes

$$\frac{\pi}{d_h} = \pi v ,$$

wo v, wie oben, das spezifische Volumen bedeutet, lautet, wenn die Temperatur konstant gehalten wird,

$$\left\{ d\pi v = \pi dv + v d\pi \right\}_T$$

oder, da π bei konstanter Temperatur nur von v abhängt,

$$\left\{ d[v \cdot f(v)] = \pi dv + v \frac{d\pi}{dv} dv \right\}_T .$$

Integriert man diesen Ausdruck zwischen den Grenzen v und V, so wird unter Weglassung der geschwungenen Klammer

$$Vf(V) - vf(v) = \int_v^V \pi dv + \int_v^V v \frac{d\pi}{dv} dv$$

oder

$$\pi_d V - \pi_f v = \int_v^V \pi dv + \int_v^V v \frac{d\pi}{dv} dv .$$

Nun ist nach unserer ersten Gleichung

$$\int_v^V \pi dv = w ,$$

ausserdem

$$\int_v^V v \frac{d\pi}{dv} dv = \int_{\pi_f}^{\pi_d} \frac{1}{d_h} d\pi = - \int_0^{h_z} F(h) dh .$$

Setzen wir diese Werte in obige Beziehung ein, so erhalten wir

$$\int_0^{h_z} F(h) dh = w - (\pi_d V - \pi_f v) .$$

Wäre nun das linksstehende Integral die innere Verdampfungswärme w_i, so müsste $(\pi_d V - \pi_f v)$ gleich der äusseren Arbeit $p(V - v)$ sein, was offenbar nicht der Fall sein kann, da im allgemeinen sowohl π_d als auch π_f grösser sind als p. Der Ausdruck, den Stefan für die innere Verdampfungswärme hielt, ist sogar noch grösser als die totale Verdampfungswärme w, da im allgemeinen $\pi_f v > \pi_d V$ ist.

Es besteht indessen ein einfacher Zusammenhang zwischen der Stefanschen Grösse und der inneren Verdampfungswärme. Die Grösse

$$\int_0^{h_z} F(h)\, dh$$

stellt nämlich die **Potentialdifferenz** der Gewichtseinheit des Stoffes zwischen flüssigem und gasförmigem Zustand dar, die innere Verdampfungswärme hingegen die **Energiedifferenz** zwischen denselben Zuständen. Nun ist bekanntlich die Energiedifferenz die Hälfte der Potentialdifferenz, sodass wir schreiben können:

$$w_i = \frac{1}{2} \int_0^{h_z} F(h)\, dh\,.$$

Daraus erklärt sich die scheinbar merkwürdige Tatsache, dass Stefan den richtigen Wert für w_i erhielt, als er seinen Ausdruck durch 2 dividierte.

Wir gelangen somit zu dem Resultat, dass

$$2\, w_i = w - (\pi_d V - \pi_f v)$$

ist, aus dem man in Verbindung mit

$$w = w_i + p\,(V - v)$$

die folgenden Gleichungen gewinnen kann:

$$w_i = V(p - \pi_d) - v\,(p - \pi_f)$$

und

$$w = V(2\,p - \pi_d) - v\,(2\,p - \pi_f).$$

Diese Beziehungen können übrigens für den Fall, dass der Dampf den Gasgesetzen gehorcht, dazu dienen, den inneren Druck einer Flüssigkeit zu bestimmen, da sie dann übergehen in

$$w_i = v\,(\pi_f - p)$$

und

$$w = v\,(\pi_f - p) + p\,(V - v)$$

oder, da p neben π_f vernachlässigt werden kann,

$$\pi_f = \frac{w_i}{v},$$

eine recht einfache Beziehung zur Ermittlung des inneren Druckes einer Flüssigkeit.

Ich möchte diese Gelegenheit benutzen, um auf eine empirische Beziehung hinzuweisen, die uns gestattet, aus der Temperatur und der Dichtedifferenz der flüssigen und dampfförmigen Phase die totale Verdampfungswärme eines Stoffes mit recht grosser Genauigkeit zu ermitteln. Sie lautet:

$$w = \frac{d_f - d_d}{T}\left[a T - b + c\sqrt{T_k - T}\right] \tag{4}$$

worin T_k die kritische Temperatur und a, b, c charakteristische Konstanten des Stoffes bedeuten. Trägt man die Werte von

$$\frac{w \cdot T}{d_f - d_d}$$

als Abszissen und die von

$$\left(a T - b + c\sqrt{T_k - T}\right)$$

als Ordinaten in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein, so stellt die gewonnene Kurve eine Parabel dar. Wie ich mich überzeugen konnte, ist der Anschluss an die Erfahrung ein vorzüglicher.

Diese empirische Beziehung steht in engem Zusammenhang mit zwei anderen: der Beziehung von Batschinski

$$\frac{p}{d_f \cdot d_d} = \alpha T - \beta + \gamma\sqrt{T_k - T}$$

oder

$$\frac{p(V - v)}{d_f - d_d} = \alpha T - \beta + \gamma\sqrt{T_k - T}\,.$$

worin α, β, γ wiederum Konstante bezeichnen, und der Beziehung von van der Waals

$$\ln\frac{p_k}{p} = k\left(\frac{T_k}{T} - 1\right).$$

worin p_k den kritischen Druck und k eine Konstante darstellen.

Führt man nämlich in die bekannte thermodynamische Gleichung

$$w = T(V - v)\frac{dp}{dT}$$

den aus der Batschinskischen Gleichung berechneten Wert für

$(V - v)$ ein, so erhält man

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p \cdot w \cdot T}{T^2 \cdot (d_f - d_d)\left[\alpha T - \beta + \gamma \sqrt{T_k - T}\right]} .$$

Andererseits ist zufolge der Gleichung von van der Waals

$$\frac{dp}{dT} = k \cdot T_k \cdot \frac{p}{T^2} .$$

Aus beiden Gleichungen folgt

$$w = \frac{d_f - d_d}{T} \cdot k T_k (\alpha T - \beta + \gamma \sqrt{T_k - T}) ,$$

der, wenn wir $k T_k \alpha = a$, $k T_k \beta = b$ und $k T_k \gamma = c$ setzen, in die obige Beziehung (4) übergeht.

Lissabon, Mai 1921.

Nachschrift.

Wenige Tage nach Absendung der vorstehenden Abhandlung ist Dr. Mario Wagner in seiner Heimatstadt Lissabon verstorben. In ihm verliert die Wissenschaft einen durch Fleiss und ungewöhnliche Begabung ausgezeichneten Anhänger. Er hat nach seiner Studienzeit in Deutschland, die er mit einer unter meiner Leitung ausgeführten Promotionsarbeit[1]) in Leipzig 1913 abschloss, trotz der sehr schwierigen Verhältnisse in seiner Heimat unermüdlich und selbständig weiter gearbeitet und stand gerade im Begriffe, eine grössere experimentelle Arbeit zu beginnen, um die theoretischen Ergebnisse seiner Studien zu prüfen, als ihn der Tod abrief. Ihm, dem treuen Anhänger deutscher wissenschaftlicher Forschungsweise, dem bisher einzigen Portugiesen, der physikalische Chemie ernsthaft betrieben hat, sei ein ehrenvolles Andenken bewahrt.

Carl Drucker.

[1]) „Zur Theorie der Zustandsgleichung. Über den Einfluss gelöster Stoffe auf kritische Mischungstemperaturen".

Über die Beziehung zwischen Lösungswärme und Schmelzwärme organischer Substanzen.

Von

Georg Gehlhoff.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 6. 21.)

Wenn man irgend einen festen Stoff in einer Flüssigkeit auflöst, so kann die dabei auftretende Wärmetönung verschiedene Ursachen haben. Einmal kommt die Arbeit in Betracht, die nötig ist, um die in den Kristallgitterpunkten sitzenden Molekeln bzw. Atomgruppen zu trennen, zweitens die Arbeit, um die Molekeln in der Substanz zu verteilen und die Substanz zu verdünnen, drittens die Dissoziationswärme dieser Molekeln und endlich die von Umlagerungen dieser Atomgruppen, Anlagerungen des Lösungsmittels und weiteren chemischen Reaktionen herrührende Wärmetönung.

Im Idealfalle werden nur die ersten beiden Ursachen eine Rolle spielen. Dieser Fall ist vor allen Dingen bei der Lösung solcher Kristalle zu erwarten, welche aus einfachen Molekeln bestehen, somit bei der Lösung organischer Substanzen in organischen Lösungsmitteln, falls beide keine assoziierend wirkenden Radikale (OH, NO_2, CN, NH_2 u. dergl.) ohne Abschwächung durch aromatische Reste enthalten, sodass keine Veränderung der Molekulargrösse eintreten kann, weder durch Spaltung, noch durch Solvation; und da höchstwahrscheinlich die Arbeit, die zur Lösung der festen Substanz nötig ist, dieselbe ist, wie die zum Schmelzen erforderliche, so müsste in diesem Fall die Lösungswärme um die Verteilungsarbeit grösser sein als die Schmelzwärme.

Bei der Untersuchung einer Reihe organischer Substanzen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln ergaben sich nun bemerkenswerte Resultate. Und zwar kann man zwei typische Fälle unterscheiden: die Lösungswärme einer Substanz ist in allen Lösungsmitteln gleich gross, oder sie variiert bei demselben Stoff von Lösungsmittel zu Lösungsmittel. In dem ersten Fall zeigte sich ferner, dass die Lösungswärme gleich der Schmelzwärme ist, dass mithin für diese Substanz die Trennungsarbeit gleich der Schmelzwärme, die Verteilungsarbeit gleich Null ist, und dass weiterhin chemische Umsetzungen energetisch in diesem Falle keine Rolle spielen.

Als Lösungsmittel wurden Benzol, Äther, Äthylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Amylacetat, Anilin, Chloroform, Petroleum und bei einigen Substanzen auch Wasser verwandt, soweit die Substanzen in den aufgeführten Lösungsmitteln löslich waren.

Da es zunächst nur darauf ankam, ein möglichst reichhaltiges Zahlenmaterial zu sammeln, wurde die Lösungswärme in einfacher Weise derart bestimmt, dass eine ausgewogene Menge Substanz in dem Lösungsmittel aufgelöst wurde, welches sich in einem Kalorimeter befand. Da die Lösung in allen Fällen eine sehr geringe Konzentration hatte, wurde auf die Bestimmung der spezifischen Wärme der Lösung verzichtet und diese gleich der spezifischen Wärme des Lösungsmittels gesetzt. Die Lösungen waren 1—3%ige. Nach Untersuchungen von C. Forch[1]) ist beispielsweise bei 5%iger Lösung von Naphthalin in Benzol die spezifische Wärme nur um $1\frac{1}{2}$% grösser als die des reinen Lösungsmittels. Die Beobachtungsfehler mögen aus diesen und anderen Gründen bis zu einigen Prozenten betragen.

In der folgenden Tabelle 1 sind die beobachteten Resultate zusammengestellt.

Man sieht aus den vier ersten Horizontalreihen dieser Tabelle, dass die Lösungswärmen ein und derselben Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln untereinander gut übereinstimmen, dass ferner die Mittelwerte der Lösungswärmen mit den Schmelzwärmen Übereinstimmung zeigen; desgleichen stimmen auch die Lösungswärmen von Naphtylamin und Urethan in Aceton, wie die von Paraffin in Äther und Schwefelkohlenstoff mit der Schmelzwärme überein. Es folgen sodann zwei Substanzen, bei denen die Lösungswärme zwei verschiedene Werte zu haben scheint: Nitronaphthalin[2]) mit etwa 32 cal. in Benzol, Äther,

---

[1]) Ann. d. Physik **12**, 202 (1903).

[2]) Der Wert der Lösungswärme in Aceton fällt allerdings ganz heraus.

Tabelle 1.

Gelöste Substanz	Lösungswärme (cal/g) in										Lösungswärme	Schmelzwärme
	Wasser	Benzol	Äther	Alkohol	Schwefelkohlenstoff	Aceton	Amylacetat	Anilin	Chloroform	Eisessig	Mittel	cal/g
Naphthalin . . .	—	34·5	37·9	36·5	39·1	34·1	—	36·9	—	32·6	35·9	35·7
Diphenyl	—	28·3	—	27·6	—	29·0	—	—	—	—	28·3	28·5
Diphenylamin . .	—	24·0	20·7	—	21·2	19·1	21·0	—	—	—	21·2	21·3
Azobenzol . . .	—	27·8	27·1	28·8	27·3	30·3	27·1	—	—	—	28·1	29·2
Naphtylamin α . .	—	—	—	—	—	18·1	—	—	—	—	18·1	19·7
„ β . .	—	—	—	—	—	26·1	—	—	—	—	26·1	—
Urethan	—	—	—	—	—	42·5	—	—	—	—	42·5	40·8
Paraffin	—	—	37·7	—	35·9	—	—	—	67·7 (?)	—	—	35·1
Nitronaphthalin .	—	31·1	33·4	—	31·3	(40·3)	25·9	24·2	24·1	—	28·3	25·3
Nitrophenol . . .	—	33·9	33·3	—	—	—	25·3	—	29·3	—	30·5	—
m-Dinitrobenzol .	—	22·6	32·2	25·1	—	—	—	—	—	—	26·6	—
Phenol	26·7	45·0	3·78	5·5	—	1·5	—	—	—	25·4	—	24·9
Menthol	0	42·9	29·5	12·1	—	—	—	—	—	—	—	—
Thymol	—	36·8	7·1	14·1	—	—	—	—	—	—	—	27·5
Pyrogallol . . .	4·8	—	3·3	+ 6·8	—	+ 11·0	0	+ 21·8	—	—	—	—
Resorzin	33·6	34·2	—	+ 6·3	—	—	—	—	—	—	—	—
Zitronensäure . .	28·0	—	—	22·2	—	16·6	—	—	—	—	—	—
Chloralhydrat . .	4·7	—	0	5·8	—	3·8	—	—	—	—	—	33·0

Schwefelkohlenstoff und 25 cal. in Anilin, Amylacetat und Chloroform; der letztere Wert in Übereinstimmung mit der Schmelzwärme. Ein ähnliches Verhalten zeigt Nitrophenol. Dagegen zeigen die Lösungswärmen des *m*-Dinitrobenzol untereinander bereits grössere Abweichungen. Diese Abweichungen werden bei den folgenden Substanzen (Phenol, Menthol usw.) noch bedeutend grösser, und die Übereinstimmung mit den Schmelzwärmen, soweit diese bekannt sind, ist nicht mehr vorhanden. Man kann also offenbar hier zwei Klassen von Substanzen unterscheiden, von denen die erste sehr übereinstimmende Lösungswärmen in sämtlichen Lösungsmitteln zeigt, die gleich der Schmelzwärme sind, und von denen die zweite Klasse sehr verschiedene Lösungswärmen aufweist, die von der Schmelzwärme sehr verschieden sind. Den Übergang scheinen Substanzen wie Nitronaphthalin, Azobenzol, *m*-Dinitrobenzol zu vermitteln. In der folgenden Tabelle sind nun diese Substanzen nach ihrer chemischen Konstitution zusammengestellt.

Tabelle 2.

Klasse I.	Klasse II.
Naphthalin $C_{10}H_8$	Phenol $C_6H_5\,.\,OH$
Diphenyl $C_6H_5-C_6H_5$	Menthol $CH_3-CH<\begin{matrix}CH_2-CH\,.\,OHCH\,.\,CH(CH_3)_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}$
Diphenylamin $C_6H_5-NH-C_6H_5$	Thymol $C_3H_7-C_6H_3<\begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix}$
Azobenzol $C_6H_5-N-N-C_6H_5$	Pyrogallol $C_6H_3\,.\,(OH)_3$
Naphthylamin $C_{10}H_7-NH_2$	Resorzin $C_6H_4\,.\,(OH)_2$
Urethan $CO<\begin{matrix}NH_2\\O\,.\,C_2H_5\end{matrix}$	Zitronensäure $C_3H_4\,.\,OH\,.\,(CO\,.\,OH)_3$
Paraffin C_nH_{2n+2}	Chloralhydrat $CCl_3\,.\,CH(OH)_2$
Nitronaphthalin $C_{10}H_7\,.\,NO_2$	
Nitrophenol $C_6H_4\,.\,OH-NO_2$	
m-Dinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$	

Man sieht aus der Tabelle 2, dass alle diejenigen Substanzen, deren Lösungswärmen sehr verschieden und nicht gleich der Schmelzwäre sind, OH-Gruppen besitzen, dass dagegen diejenigen Substanzen, deren Lösungswärme gleich der Schmelzwärme ist, keine OH-Gruppen haben, während die Substanzen, die NO_2-Gruppen enthalten, den Übergang bilden, da die NO_2-Gruppe auf die reine Flüssigkeit weniger assoziierend wirkt als die OH-Gruppe. Es ist ohne weiteres einleuchtend, dass bei den Substanzen, die OH-Gruppen besitzen, chemische Umlagerungen, gleichgültig welcher Art diese Reaktionen sind, viel wahrscheinlicher sind, als bei den Substanzen, die keine chemisch

aktiven Gruppen enthalten. Damit würde auch übereinstimmen, dass bei den meisten Substanzen der zweiten Klasse die Lösungswärme sehr klein oder gar positiv ist, entsprechend der positiven Bildungswärme chemischer Reaktionen. Das Vorhandensein von schweren aromatischen Resten (wie Phenyl oder Naphthyl), lässt diesen gewöhnlich assoziierend aufgefassten Effekt weniger stark hervortreten.

Nach diesem Resultat wird man also den Satz aufstellen müssen, dass im Falle einer idealen Lösung ohne Änderung des Gleichgewichts zwischen den molekularen Aggregaten der reinen Stoffe die Lösungswärme in allen Lösungsmitteln gleich und gleich der Schmelzwärme ist, dass mithin die Verteilungsarbeit sehr klein ist gegen die Arbeit, die zum Auseinanderreissen der Kristallmolekeln erforderlich ist. Es soll weiterhin diese Lösungswärme „normale Lösungswärme" genannt werden.

Hieraus folgt, dass es gleichgültig ist, auf welchem Wege das Überführen aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand erfolgt. Auch müsste die „normale Lösungswärme" unabhängig von der Temperatur sein.

Eine weitere Folgerung dieses Satzes wäre, dass eine Substanz mit normaler Lösungswärme denselben Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln hätte; es ist nämlich

$$\frac{Q}{RT^2} = \frac{dC}{dT},$$

worin C die Löslichkeit und Q die Lösungswärme bedeutet. Da nun die Lösungswärme für alle Lösungsmittel die gleiche ist, so müsste nach diesem Gesetz der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit für alle Lösungsmittel derselbe sein. Desgleichen müsste sich der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit auch aus der Schmelzwärme berechnen lassen. Aus der eben angeführten Gesetzmässigkeit folgt weiter für die Substanzen der ersten Klasse, dass die Schmelzwärme (Lösungswärme) gleich ist der Differenz zwischen der Verdampfungswärme der festen Substanz und der Verdampfungswärme der gelösten Substanz aus dem Lösungsmittel. Eine experimentelle Prüfung dieses letzteren Gesetzes dürfte wohl sehr grosse Schwierigkeiten haben.

Ob die Lösungsmittel eine bestimmte Reihenfolge in der Beeinträchtigung der Lösungswärme von organischen Substanzen mit OH-Gruppen haben, lässt sich einstweilen noch nicht entscheiden.

Nebenbei dürfte sich wohl für eine ganze Klasse organischer Verbindungen eine sehr einfache Methode zur Bestimmung der Schmelzwärme ergeben.

Wenn die erhaltenen Resultate vielleicht noch nicht ausreichend sind, um es als vollkommen bewiesen erscheinen zu lassen, dass in normalen Fällen die Lösungswärme gleich der Schmelzwärme und die Verteilungsarbeit gleich Null ist, so machen sie dies doch wahrscheinlich.

Während die vorher behandelten festen Stoffe als Kristalle anzusehen sind, wo in den Kristallgitterpunkten einfache, bzw. mehrfache Molekelaggregate sitzen, werden im Nächstfolgenden noch einige Salze behandelt, welche entsprechend den neuesten Forschungen Ionengitter

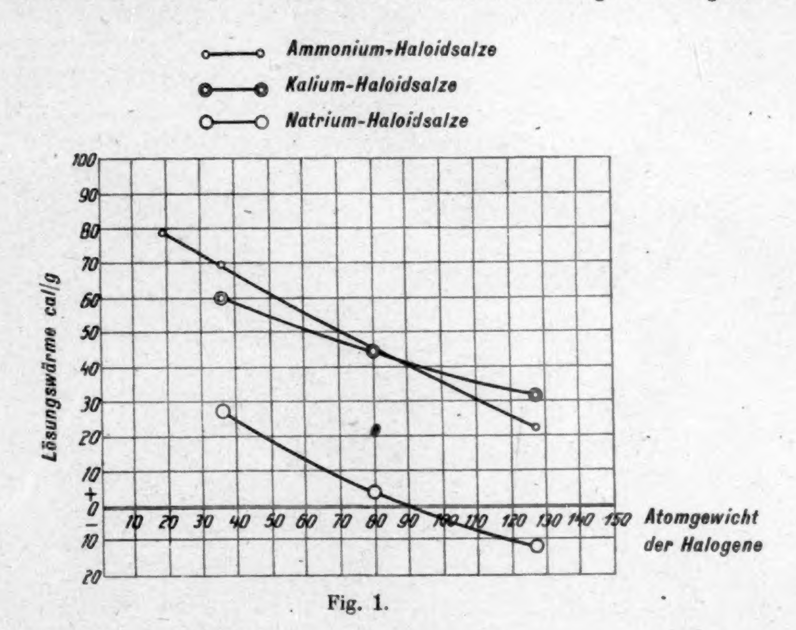


Fig. 1.

bilden, so dass z. B. *NaCl* aus positiv geladenen *Na*- und negativ geladenen *Cl*-Atomen bestehen, die abwechselnd in den Ecken eines Würfels sitzen. Da in diesen Salzen die Molekeln bereits gespalten erscheinen, so braucht bei der Lösung keine Dissoziation einzutreten, vielmehr allein eine Überwindung der elektrostatischen Anziehung, zu welcher dann eine Anlagerung von Molekeln des Lösungsmittels hinzutreten kann.

Es ergibt sich nun ein gleichsinniger Gang zwischen der Lösungswärme und der Veränderung der Molekulargrösse von Fluorid über Chlorid über Bromid zum Jodid bei den untersuchten Halogensalzen der Alkalimetalle (*Na*, *K*, NH_4), wie Fig. 1 zeigt.

Ausgehend von dem Gesichtspunkt, dass der metallische Rest (*K*, *Na*, NH_4) der gleiche ist und die Molekeln bereits in festem Zustand dissoziiert vorliegen, dass somit allein die Abtrennung des negativen Anteils in Betracht kommt, müsste man die Trennungsarbeit auf die Gesamtheit der in diesen vorhandenen Elektronen beziehen, d. h. auf die um eine Einheit erhöhte Atomnummer der Halogene (10, 18, 36, 54).

Die Fig. 2 zeigt, dass sich für die Lösungswärme Proportionalität mit der um eine Einheit erhöhten Atomnummer der Halogene ergibt.

Es war von vornherein zu erwarten, dass die Einflüsse, die sich bei der Lösungswärme im Verhältnis zur normalen Lösungswärme

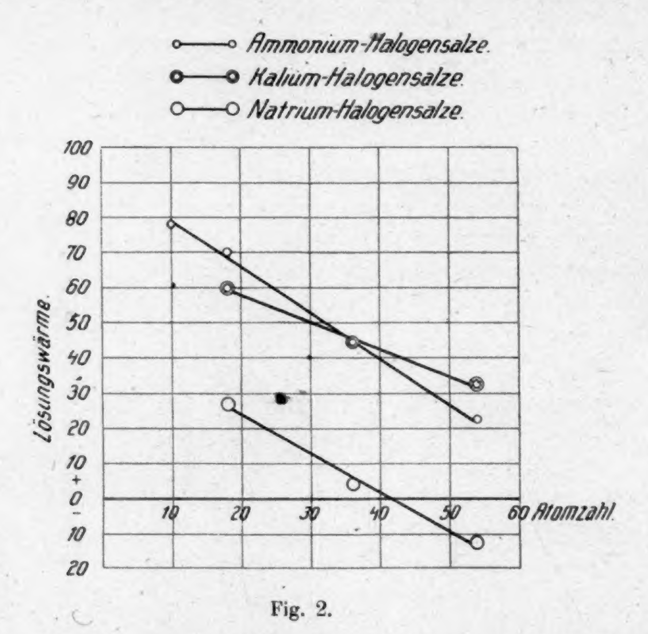


Fig. 2.

geltend machen, auch die Molekulargrösse bei normaler Lösungswärme, bei der Assoziation usw. stattfindet, auch nicht durch das Lösungsmittel beeinflusst wird.

Sämtliche Molekulargewichtsbestimmungen nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung, bzw. der Siedepunktserhöhung zeigten übereinstimmend, dass in dem Fall „normaler Lösungswärme“ das Molekulargewicht durch das Lösungsmittel nicht verändert wird. Bei dem zweiten Fall nicht normaler Lösungswärme ergab sich noch kein übersichtliches Verhältnis, wozu auch das Beobachtungsmaterial noch nicht ausreichend ist und erst weiter vermehrt werden müsste. Im

Falle der Lösung anorganischer Salze im Wasser wurde das bereits bekannte Resultat bestätigt, dass das Molekulargewicht weitgehend durch die Dissoziation beeinflusst wird.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Professor E. Blasius in Berlin begonnen, dem ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche. Auch Herrn R. Swinne bin ich für freundliche Ratschläge und Hinweise zu Dank verpflichtet. Es sei festgestellt, dass ein grosser Teil dieser Resultate bereits vorlag, als Forch in der oben zitierten Arbeit ein Teilresultat für die Lösung von Naphthalin in verschiedenen Lösungsmitteln fand. Da er jedoch die Sache nicht weiter verfolgte, wurde das Übersichtsmaterial allmählich vermehrt. Äussere Gründe, sowie der Krieg, hatten jedoch einen weiteren Ausbau der gefundenen Gesetzmässigkeiten bislang verhindert, ich glaubte daher, das vorliegende Übersichtsmaterial nicht länger zurückhalten zu sollen.

Während der Korrektur kam mir auch eine Arbeit von W. Timofejew (Iswestja des Kiewer Polytechnischen Instituts 1905, 1—340) zu Gesicht, jedoch gehen die Resultate der vorliegenden Arbeit, sowohl hinsichtlich der Menge des untersuchten Materials als auch hinsichtlich der Ergebnisse und Schlüsse, über die Arbeit von Timofejew hinaus.

Zusammenfassung.

Es wird die Lösungswärme von 18 organischen Verbindungen in 10 verschiedenen Lösungsmitteln kalorimetrisch bestimmt und die beim Lösen auftretende Wärmetönung an Hand der erhaltenen Messergebnisse erörtert.

Es zeigt sich, dass für eine Reihe von Stoffen (speziell Kohlenwasserstoffen, aromatischen Aminen, Urethan, Azobenzol) in verschiedenen Lösungsmitteln untereinander und mit der Schmelzwärme übereinstimmende Lösungswärmen erhalten werden; für hydroxydhaltige Stoffe ergeben sich sehr verschiedene Werte, während NO_2-haltige Stoffe den Übergang bilden.

Endlich wurde die Lösungswärme von N_4-, K- und Na-Haloidsalzen in Wasser bestimmt und im Sinne des Aufbaues dieser Salze aus Ionengittern diskutiert.

Berlin-Friedenau, im Februar 1919.

Die Neutralsalzwirkung bei höheren Salzkonzentrationen auf die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats und auf die Wasserstoffionenaktivität des Katalysators.

Von

Gösta Åkerlöf.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 6. 21.)

Inhalt:

1. Einleitung.

Vorliegende Untersuchung ist auf Anregung des Herrn Professor Svante Arrhenius ausgeführt und beabsichtigt ein Versuch zur Darlegung der Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Wasserstoffionenaktivität bei der Verseifung des Äthylacetats in sauren, besonders konzentrierteren Salzlösungen zu sein. Derartige Untersuchungen sind schon ziemlich zahlreich, sie sind aber sehr selten mit einer

direkten Messung der Wasserstoffionenaktivität nach den jetzt üblichen Methoden verbunden und ausserdem grösstenteils nur für mässig konzentrierte Salzlösungen ausgeführt[1]). Eine ähnliche Untersuchung für denselben Zweck ist, soweit mir bekannt, nur von Harned[2]) für Kalium-, Natrium- und Lithiumchlorid mit 0·1 norm. *HCl* als Katalysator gemacht worden.

Wie die starken Elektrolyte dem Verdünnungsgesetz von Ostwald nicht folgen, so kann die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Esterverseifung oder Rohrzuckerinversion durch Zusatz von Neutralsalzen als eine Analogie dazu betrachtet werden, wenn es auch scheint, als ob diese Änderung viel mehr verwickelt wäre. Bei der Berechnung des Dissoziationsgrades eines Salzes aus Leitfähigkeitsmessungen handelt es sich immer darum, zu grosse Leitfähigkeiten zu erklären, aber die Neutralsalzwirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist bald positiv, beschleunigend, bald negativ, verlangsamend. In sauren Lösungen mit Zusatz von Halogensalzen derselben Säure oder Nitraten steigt die Reaktionsgeschwindigkeit, während sie in alkalischer mit denselben Salzen sinkt, wie aus den ersten Untersuchungen von Arrhenius[3]) und Spohr[4]) hervorgeht. Sulfatzusatz wirkt gerade umgekehrt, die Geschwindigkeit steigt in alkalischer und sinkt anfänglich in saurer Lösung um aber in den letzteren bei hohen Sulfatkonzentrationen nach Erreichung eines Minimums zu steigen. Eine wahrscheinliche Erklärung für den sehr steilen Abfall im Anfang bei Salzzusatz ist die starke Neigung der Sulfate, in saurer Lösung saure Salze mit geringerer Wasserstoffionenaktivität zu bilden. Die Reaktionsgeschwindigkeit in saurer Lösung wurde also durch Zusatz von Halogensalzen, Nitraten und Sulfaten immer erhöht, wenn nicht Nebenreaktionen, die einen Teil des Katalysators binden, eintreten. Es wäre aber eher das entgegengesetzte zu erwarten, weil gleichioniges Elektrolyt zugesetzt wird, welcher nach der Dissoziationstheorie die Dissoziation des Katalysators stark erniedrigt.

---

[1]) Ein Sammelreferat über Reaktionsgeschwindigkeit und Katalyse mit einer ausführlichen Literaturzusammenstellung gibt M. Trautz in Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 908 (1912) und **19**, 133 (1913) für die Zeit Januar 1909 bis Juli 1912. Acree und Johnson haben auch eine solche Zusammenstellung für alle Untersuchungen bis 1912 in Am. Chem. Journ. **38**, 258 (1907) und **48**, 352 (1912) gemacht.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1461 (1918).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 110 (1887); Bih. K. Svenska Vet.-Akad. Handl. 13, Afd. II, Nr. 2, 30 (1887).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 194 (1888); Journ. f. prakt. Chemie, N. F. **32**, 51 (1885).

Um diese „Anomalie“ zu erklären gibt es mehrere Hypothesen. Goldschmidt[1]), Bredig[2]), Millar[3]), Braune[4]), Snethlage[5]) und Taylor[6]) haben die Hypothese der katalytischen Aktivität des undissoziierten Moleküles aufgestellt und behandelt. Wenn K_m die katalytische Aktivität und n_m die Konzentration des undissoziierten Neutralsalzes, K_H und n_H die entsprechenden Zahlen des Katalysators sind, wird die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$C = n_m K_m + n_H K_H.$$

Wird $n_H K_H$ sehr klein in einer nach dem Titer neutralen Salzlösung, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit, unabhängig von der Salzkonzentration, sehr gering wie Henderson und Kellogg[7]) nachgewiesen haben. Also muss sich die Aktivität des Neutralsalzes mit der Katalysatorkonzentration ändern. Es wäre dann vielleicht besser, sich den Vorgang umgekehrt vorzustellen, das Salz ändert die Aktivität des Katalysators, aber hat selbst keine Aktivität. Nach Arrhenius[8]) ist die Neutralsalzwirkung als eine Folge des Einflusses der Salze auf den osmotischen Druck der reagierenden Körper zu betrachten. Wenn man nach der Hydratationstheorie annimmt, dass die Ionen von einer Hülle von Wassermolekeln umgeben sind, könnte man sich denken, dass das zugesetzte Neutralsalz einen Teil dieser Molekeln den Katalysatorionen entzieht und für seine Ionen in Anspruch nimmt. Der osmotische Druck des Katalysators steigt und da die Hülle kleiner wird, ändert sich auch die Wahrscheinlichkeit für die Bildung des intermediären Esters, ohne welcher keine Reaktion zustande kommt. Die Erfahrung von Spohr[9]), dass die Einwirkung der Neutralsalze mit Erhöhung der Temperatur abnimmt, stimmt auch mit dieser Hypothese überein, da auch die Hydratation der Ionen mit steigender Temperatur abnimmt, wodurch, wenn man so sagen darf, das Bedürfnis der

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 627 (1910); **81**, 30 (1912); Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 684 (1911).

[2]) W. S. Millar, H. Braune, Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 535 (1912).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 129 (1913).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 170 (1913).

[5]) Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 539 (1912); Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 211 (1913).

[6]) Meddel. K. Vet.-Akad. Nobelinst. **2**, Nr. 35 (1913); **2**, Nr. 37 (1913); **3**, Nr. 1, (1914); Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 551 (1915); **39**, 422 (1917).

[7]) Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 396 (1913).

[8]) Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 327 (1899); Bih. K. Vet.-Akad. Handl. 24, Afd. II, Nr. 2 (1898); Meddel. K. Vet.-Akad. Nobelinst. 3, Nr. 25 (1917).

[9]) Loc. cit.

eingeführten Ionen nach Wassermolekeln geringer wird. Wie Harned[1]) gezeigt hat, wird auch in alkalischer Lösung die Aktivität des Hydroxylions durch Zusatz von Alkalichloriden gesteigert. Die von Arrhenius[2]) gefundene Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit in alkalischer Lösung durch Halogensalze stimmt aber damit nicht überein.

Eine dritte Erklärung der Neutralsalzwirkung gibt Armstrong[3]), Caldwell[4]) und Whymper[5]). Durch Hydratbildung entziehen die Neutralsalze der Reaktionslösung Wasser, erhöhen die Konzentration des Katalysators und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Anschauung ähnelt in gewisser Hinsicht der eben entwickelten, aber direkte Erfahrungen darüber stehen noch aus.

Erster Teil. Die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Salzkonzentration.

2. Herstellung der Reaktionslösungen.

Die Salze, deren Wirkung untersucht wurde, waren folgende:

1. Chloriden von *Am*, *K*, *Na*, *Mg*, *Ca*, *Ba*.
2. Nitraten von *Am*, *K*, *Na*, *Mg*, *Ca*.
3. Sulfaten von *Am*, *K*, *Na*, *Mg*.

Alle Salze waren die gewöhnliche sogenannte chemisch reine Handelsware, wurden aber doch in den meisten Fällen umkristallisiert (ausser $CaCl_2$, $AmNO_3$ und Am_2SO_4). Es wurde danach von den gereinigten Salzen eine Menge gelöst, die gut ausreichend war, um die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zu sättigen. Die fertigen Lösungen stellten sich bei der Prüfung auf die gewöhnlichsten Verunreinigungen alle als rein heraus mit Ausnahme von den Nitratlösungen von *Na*, *Mg* und *Ca*, die ein wenig Nitrit enthielten. Zur Prüfung auf Neutralität wurde eine kleine Probe von 10—20 ccm mit etwa 50 ccm ausgekochtem Wasser verdünnt und einige Tropfen Indikatorlösung zugesetzt. Wurde dann nach Zusatz eines Tropfens 0·05 norm. CO_2-freie Natronlauge ein scharfer Umschlag erhalten, so wurde die Lösung als neutral angesehen. Den Salzgehalt der Lösungen berechnete

---

1) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2460 (1915).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 110 (1887); Bih. K. Svenska Vet.-Akad. Handl. **13**, Afd. II, Nr. 2, 30 (1887).

3) Proc. Roy. Soc. of London **79**, 586 (1907).

4) Proc. Roy. Soc. of London **78**, 290 (1907).

5) Proc. Roy. Soc. of London **79**, 576 (1907).

ich aus den mit der Mohrschen Wage gemessenen spez Gewichten mit Hilfe der Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth, 4. Aufl. 1912, S. 254—258.

Von den Salzlösungen wurden verschiedene Volumina mit Pipetten abgemessen und in Normalmesskolben von 250 bzw. 200 ccm nebst einer gewissen Menge von derselben Säure, die in dem Salz war, eingeführt, so dass die Titerazidität aller Lösungen gleich wurde. Danach setzte ich eine gemessene Menge Äthylacetat hinzu und verdünnte mit Wasser bis nahe zur Marke, schüttelte kräftig während einiger Minuten, bis sich der Ester anscheinend gelöst hatte, füllte nach und schüttelte noch einige Male. Wenn sich bei hochkonzentrierten Salzlösungen nach einigen Minuten etwas Ester abschied, wurde er abgesaugt. Die verwendeten Säuren waren nach Küsters Methode aus konzentrierteren hergestellt und danach mit Natriumoxalat nach Sörensen kontrolliert; sie waren alle sehr nahe 1 norm. Der Ester war sorgfältig fraktioniert und zeigte einen konstanten Siedepunkt.

3. Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Von jeder Salzlösung wurde in der beschriebenen Weise eine Reihe von 5—6 anderen Lösungen hergestellt. Nach Überführung der Lösungen in Erlenmeyerkolben aus Jenenser Glas, wurden sie in einen grossen, Wasserthermostat eingetaucht. Zur Vermeidung der Verdunstung des Esters bei der Probeziehung waren die Stöpseln der Kolben nach dem Vorgang von Price[1]) von einem Glasrohr durchbohrt, das in die Flüssigkeit tief eintauchte. Die Temperatur des Thermostats war auf $+25{\cdot}00^\circ$ eingestellt und hielt sich innerhalb $\pm 0{\cdot}02^\circ$ konstant. Die Kolben waren vorher täglich während eines ganzen Monats für Salzsäureauskochungen benutzt und die Alkaliabgabe des Glases gegen Lösungen muss daher sehr gering gewesen sein.

Etwa eine Stunde nach dem Eintauchen wurde eine erste Doppelprobe genommen. Die Probemenge war 10 ccm und immer dieselbe. Nach der ersten Probe wurden noch fünf andere Einfachproben bei angemessenen Zeitpunkten genommen. Bei Lösungen in derselben Verdünnungsreihe wurden die Proben nacheinander genommen ohne die benutzte Pipette vorher auszuspülen, weil die Titerdifferenz immer so gering war, dass der hierdurch bedingte Fehler klein gegenüber den Ablesungsfehlern bei der Titrierung war.

Alle Proben ausser denen von Ammoniumsalzlösungen, wurden

---

[1]) Övers. K. Vet.-Akad. Handl. **56**, 932 (1899).

mit 10 ccm 0·5 norm. Natriumacetatlösung vermischt, um die Reaktionsgeschwindigkeit bis auf einen sehr geringen Wert zu verringern. Die Acetatlösung enthielt auch den Indikator, Phenolphtalein, was insofern zweckmässig war als die Gleichförmigkeit bei der Titrierung von verschiedenen Proben derselben Lösung grösser wurde infolge des Wegfallens der unsicheren Tropfenzählung der Indikatorlösung.

Die Proben wurden gleich nach der Probeentnahme mit einer etwa 0·05 norm. CO_2-freien Natronlauge titriert, mit Phenolphtalein bis zur sehr schwachen Rötung. Für die Ammoniumsalze wurde Metylrot verwendet und bis nahe zu einer rein gelben Lösung titriert. Hier liegen doch die Verhältnisse ganz anders als bei den anderen Lösungen, was unten ausführlich besprochen wird. Es war bei diesen Lösungen auch nicht möglich, bei der Probeentnahme eine Schutzlösung zu verwenden. Durch Zufügung von Ammoniumacetatlösung würde die Wasserstoffionenkonzentration beinahe ausserhalb des Umschlagsintervalls des verwendeten Indikators kommen, was eine Titrierung unmöglich machen würde.

Nachdem die sechste Probe entnommen war, wurde die übrige Lösung, um den Endtiter zu bekommen, in kleinen Erlenmeyerkolben auf 150 oder 100 ccm übergeführt und mit so viel Flüssigkeit gefüllt wie möglich, ohne der Gefahr des Zerspringens beim Verschliessen. Die hierzu verwendeten Korkstöpsel wurden direkt aus kochendem Paraffin genommen, weich gepresst, noch einmal eingetaucht und auf die Kolben gesetzt. Der Verschluss wurde auf diese Weise sehr dicht und die Stöpsel sassen sehr fest. Nach etwa 5—6 Wochen wurde eine Doppelprobe für den Endtiter genommen. Der Rest der Lösungen diente für die Bestimmung ihrer Wasserstoffionenaktivität.

Um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu untersuchen und die für eine schnelle und genaue Titrierung erforderliche Übung zu erreichen, wurden erst einige vollständige Messreihen ausgeführt. Die erhaltenen Reaktionskonstanten waren immer innerhalb der mittleren Fehler der verschiedenen Messreihen übereinstimmend. Beim Berechnen der Reaktionsgeschwindigkeit ist die gewöhnliche Formel für eine monomolekulare Reaktion verwendet:

$$K = \frac{1}{t - t_0} \log \frac{A - x_0}{A - x}$$

wo A den Endtiter, x_0 und x den Titer zu den Zeiten t_0 und t sind. K ist die Reaktionsgeschwindigkeit. Als Ausgangspunkt wurde die erste Titrierung als Starttiter gerechnet. Die Zeit ist in Minuten gemessen und die Berechnung mit Briggschen Logarithmen ausgeführt.

Die anfängliche Titeracidität war bei allen Lösungen 0·05 norm. und die zugesetzte Estermenge 1 ccm auf 200 ccm Lösung, also auch etwa einer 0·05 norm. Lösung entsprechend. Die Estermenge musste so niedrig gewählt werden, weil die Löslichkeit bei den höheren Salzkonzentrationen zu gering war, um grössere Mengen zu lösen. In einigen Fällen war es nicht möglich, auch diese niedrige Konzentration innezuhalten, sondern sie wurde ein wenig geringer, aber wie Cohen[1]) und Euler[2]) gezeigt haben, ist die Geschwindigkeit innerhalb weiter Grenzen unabhängig von der Konzentration des Substrats. Die Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit werden also eine reine Funktion der Salzkonzentration.

4. Titermessungen und Geschwindigkeitskonstanten.

Die Messresultate sind in drei Tabellen zusammengefasst, wo die Geschwindigkeitskonstanten ausgerechnet zu finden sind. Da alle Titermessungen für die mit Phenolphtalein titrierbaren Lösungen an sich selbst kein grösseres Interesse haben, ist nur ein Teil dieser Messungen, in drei Tabellen für diese Lösungen wiedergegeben, um eine Vorstellung der erreichbaren Genauigkeit zu geben. Danach wird die Titrierung von Essigsäure bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen nebst der Titermessungen behandelt und zuletzt kommt die Zusammenfassung. Die Titerangaben sind in ccm 0·05 norm. Natronlauge ausgedrückt.

Tabelle 1.

Reaktionsgeschwindigkeit bei Esterverseifung in neutralsalzfreien Lösungen.

Zeit in Min. von Anfang	HCl 0·05 norm.		HNO_3 0·05 norm.		H_2SO_4 0·05 norm.	
	Titer	$K\,10^5$	Titer	$K\,10^5$	Titer	$K\,10^5$
0	10·82	—	10·85	—	10·40	—
360	11·54	13·78	11·59	13·89	10·97	10·20
1080	12·76	13·81	12·86	14·05	12·01	10·48
2520	14·54	14·06	14·65	14·04	13·53	10·18
3960	15·60	13·83	15·72	13·73	14·63	10·12
5400	16·28	13·73	16·39	13·44	15·28	9·56
∞	17·49	—	17·67	—	17·42	—
Mittel:	$K\,10^5$	13·84 ± 0·06	— —	13·83 ± 0·11	— —	10·11 ± 0·15

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 42 (1897).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 332 (1900).

Von Taylor[1]) ist für HCl derselben Konzentration und Temperatur $K = (13{\cdot}83 \pm 0{\cdot}02)\, 10^{-5}$ gefunden.

Tabelle 2.
Calciumchlorid $CaCl_2$. Ursprungskonzentration 5·61 molär.
Das spez. Gewicht der Lösung bei + 18·7° 1·4460.

Zeit in Min. von Anfang	1. 5·05 m.	2. 4·21 m.	3. 3·51 m.	4. 2·80 m.	5. 2·10 m.	6. 1·40 m.
0	10·70	10·72	10·72	10·72	10·73	10·71
480	13·33	13·33	13·25	12·98	12·61	12·30
1200	15·28	15·35	15·37	15·03	14·50	14·04
1920	15·94	16·21	16·41	16·09	15·58	14·98
2640	16·27	16·67	16·89	16·71	16·31	15·82
4080	16·41	16·79	17·16	17·08	16·88	16·49
∞	16·45	16·85	17·28	17·30	17·30	17·28
$K_1\, 10^5$	55·3	50·21	44·10	38·13	30·62	25·01
K_2	57·6	50·91	44·67	38·50	30·90	25·58
K_3	54·8	51·10	45·71	38·30	30·31	23·75
K_4	—	46·09	46·44	39·67	31·14	24·74
K_5	—	—	—	36·17	29·27	22·55
Mittel: $K\, 10^5$	55·9 ± 0·8	50·74 ± 0·27	45·23 ± 0·52	38·17 ± 0·56	30·45 ± 0·32	24·33 ± 0·53

Tabelle 3.
Magnesiumnitrat $Mg(NO_3)_2$. Ursprungskonzentration 3·50 molär.
Das spez. Gewicht der Lösung bei + 20·1° 1·3510.

Zeit in Min. von Anfang	1. 3·15 m.	2. 2·62 m.	3. 2·18 m.	4. 1·75 m.	5. 1·31 m.	6. 0·88 m.
0	11·05	11·08	11·05	11·07	10·98	10·97
600	12·49	12·52	12·51	12·43	12·36	12·28
1380	13·96	14·00	13·97	13·88	13·74	13·60
2820	15·35	15·55	15·61	15·45	15·33	15·24
4360	16·22	16·41	16·54	16·42	16·29	16·22
5800	16·71	16·88	17·04	16·90	16·82	16·75
∞	17·02	17·33	17·62	17·58	17·60	17·60
$K_1\, 10^5$	20·00	19·00	18·18	17·00	16·85	15·93
K_2	20·64	19·85	18·47	17·75	16·95	15·85
K_3	20·47	19·37	18·27	17·20	16·50	15·88
K_4	20·79	19·08	17·99	17·18	16·15	15·64
K_5	22·16	19·71	18·17	16·92	16·02	15·38
Mittel: $K\, 10^5$	20·81 ± 0·36	19·40 ± 0·17	18·22 ± 0·08	17·21 ± 0·15	16·50 ± 0·18	15·73 ± 0·11

[1]) Meddel. K. Vet.-Akad. Nobelinst. 2, Nr. 35 (1913).

Am Anfang der Vertikalreihen für die Werte der Titermessungen der verschiedenen Lösungen ist ihre Salzkonzentration in Molarität angegeben.

Die Ursprungslösung der $Mg(NO_3)_2$-Lösung war nicht völlig gesättigt, aber die Konzentration ist doch extrapoliert aus der Tabelle 3 (Landolt-Börnstein-Roth, Tabellen, 4. Aufl. 1912, S. 274) und darum ein wenig unsicher.

In einigen anderen Versuchsreihen, wo die Ursprungslösung gesättigt und die Extrapolation grösser war, wurden folgende Resultate in Zusammenfassung erhalten:

Lösung	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Konzentration	3·37 m.	2·81 m.	2·34 m.	1·87 m.	1·40 m.	0·94 m.
Konstanten	20·95	19·70	18·70	17·61	16·75	15·42

5. Die Titrierung von Essigsäure bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen.

Eine empirische Untersuchung, welcher Indikator am besten geeignet für die Titrierung von Essigsäure bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen sei, zeigte zunächst, dass ein in der Nähe des Umschlagspunktes mehr als zweifarbiger Indikator, wie Lackmoid (Kahlbaum) oder Bromphenolblau [Clark and Lubs[1]] nicht verwendbar war, wegen der Unmöglichkeit die Mischfarben sicher zu beurteilen. Der letzte Indikator ist doch auch zufolge anderer Ursachen nicht gut. Die Anwesenheit der Ammoniumsalze bedingte die Anwendung eines Indikators mit einem Umschlagspunkt niederer als aber so nahe wie möglich $P_{H^\cdot} = 7$. Nach Sörensens[2]) Untersuchungen sind die besten Indikatoren in der Nähe dieser Wasserstoffionenkonzentration Methylrot mit dem Umschlagsintervall $P_{H^\cdot}$ 4·2—6·3 und p-Nitrophenol mit $P_{H^\cdot}$ 5·0—7·0. Bei der Prüfung zeigte sich der letzte als nicht geeignet, weil seine schwache Farbe eine schnelle Titrierung verhinderte.

Bei der Titrierung mit Methylrot in essigsaurer Lösung schlägt die Farbe erst scharf von stark violettrot zu einer tiefen orangegelben um. Danach wird die Farbe ein wenig heller und geht schliesslich ziemlich scharf in eine schwache hellgelbe über. Dieser letzte Umwandlungspunkt wurde als Endpunkt für die Titrierung genommen. Einige elektrometrische Messungen in Abwesenheit von Ammonium-

1) Journ. of. Bact. **2**, 1 (1917).
2) Compt. rend. du Lab. de Carlsberg **8**, 1 (1909); Biochem. Zeitschr. **17**, 131 (1911).

salzen ergaben, dass die Wasserstoffionenkonzentration dann annähernd gleich $P_{H^{\cdot}} = 6$ war. Weil der Neutralsalzfehler für Methylrot sehr gering ist [Palitsch[1])] kann man dies auch bei den Ammoniumsalzlösungen voraussetzen.

Bei der Titrierung einer schwachen Säure wie Essigsäure, haben wir nach Bjerrum[2]) drei verschiedene Fehler zu unterscheiden, „Wasserstoffionenfehler", „Hydroxylionenfehler" und „Säurefehler". Der erste und zweite haben, wie Bjerrum zeigt, keine Bedeutung, sobald bei einer Normaltitration die Wasserstoffionenkonzentration zwischen $P_{H^{\cdot}}$ 5 und 9 liegt. Der Säurefehler aber hat hier einen grossen Einfluss. Nach Bjerrum gilt folgender Ausdruck für den Säurefehler:

$$F_{HS} = \frac{c_{H^{\cdot}} \cdot A_S}{K_S + c_{H^{\cdot}}}.$$

F_{HS} ist der Fehler in ccm Titrierlösung, a_S die erforderliche Anzahl ccm Titrierlösung für eine richtige oder absolute Titrierung, K_S ist die Dissoziationskonstante der Säure und $c_{H^{\cdot}}$ die Wasserstoffionenkonzentration, zu welcher titriert wird. Eine kleine experimentelle Prüfung wurde ausgeführt. 10 ccm 0·1 norm. Essigsäure wurde mit Phenolphalein und 0·05 norm. Natronlauge titriert. Das Mittel aus 6 Titrierungen war 20·56 ccm Natronlage. Danach titrierte ich in derselben Weise mit Methylrot, wobei der Mittelwert aus 6 Bestimmungen 19·54 ccm Lauge betrug. Differenz 1·02 ccm berechnet 1·08 ccm. Die Übereinstimmung ist sehr gut.

Durch die Anwesenheit von Ammoniumsalzen müssen aber noch zwei andere Fehler berücksichtigt werden, der Basenfehler und Fehler durch Änderung der Dissoziationsverhältnisse für die Essigsäure. Der Ausdruck für den Basenfehler ist ganz analog mit demselben für den Säurefehler, nur dass $c_{H^{\cdot}}$ gegen Hydroxylionenkonzentration ausgetauscht wird. Durch die Kleinheit der OH-Konzentration hat er aber keinen Einfluss auf die Messungen. Der andere Fehler ist wahrscheinlich auch gering, weil die Dissoziation der bei der Titrierung gebildeten kleinen Menge Ammoniumacetats durch die Hauptmenge der Ammoniumsalze stark herabgedrückt wird und darum keine Einwirkung auf die freie Essigsäure ausüben kann. Der Einfluss der drei untersuchten Ammonium-

[1]) Compt. rend. du Lab. de Carlsberg **10**, 162 (1911); Biochem. Zeitschr. **37**, 131 (1911).

[2]) Die Theorie der alkalimetrischen und azidimetrischen Titrierungen, Sammlung Ahrens **21**, H. 1—3 (1914). Vgl. auch R. Wegscheider, Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 641 (1915).

salze auf die Dissoziationskonstante der Essigsäure ist nicht bekannt, aber eine Titrierungsreihe mit verschiedenen Mengen Ammoniumsalzen ergab doch eine gute Übereinstimmung mit Bjerrums Theorie.

Die bei den Titrierungen mit Ammoniumsalzlösungen gemessenen Mengen freie Essigsäure sind nach der angeführten Methode korrigiert. Durch eine kleine Umformung wird erhalten:

$$F_{HS} = \frac{a \cdot c_{H^{\cdot}}}{K_S},$$

wo a den beobachteten Essigsäuretiter bedeutet. Der berechnete Säurefehler ist danach zu a addiert. Die Korrektionen sind nach dem Ursprungstiter vor dem Eintritt der Reaktion berechnet. Der Umschlagspunkt des Indikators wurde durch die Ammoniumsalze ein wenig schwieriger zu beurteilen.

Tabelle 4.

Ammoniumchlorid H_4NCl. Ursprungskonzentration 5·30 molär. Das spez. Gewicht der Lösung bei + 18·7° 1·0746.

Zeit in Min. von Anfang	1. 4·77 m.	2. 3·98 m.	3. 3·31 m.	4. 2·65 m	5. 1·99 m.	6. 1·32 m.
0	10·70	10·68	10·69	10·68	10·67	10·66
480	12·05	11·98	11·94	11·88	11·84	11·70
1380	13·84	13·85	13·72	13·57	13·45	13·22
2820	15·40	15·32	15·25	15·21	15·18	14·85
4260	16·25	16·20	16·15	16·13	15·91	15·81
5700	16·37	16·40	16·41	16·37	16·31	16·35
∞	16·80	16·97	17·05	17·05	17·01	17·08
K_1 10^5	22·8	20·9	19·8	19·0	18·1	16·2
K_2	23·1	22·1	20·4	18·8	17·9	16·0
K_3	23·1	20·6	19·5	19·2	18·5	16·7
K_4	22·2	21·5	23·3	21·2	17·6	16·5
K_5	—	—	—	—	16·8	16·6
Mittel: $K\,10^5$	22·8 ± 0·25	21·3 ± 0·34	20·7 ± 0·87	19·5 ± 0·55	17·8 ± 0·28	16·4 ± 0·13

Die Titerangaben sind die nicht korrigierten Werte und Mittel aus zwei verschiedenen Messreihen. Der Titer vor dem Eintritt der Reaktion war in Mittel 10·67 ccm Lauge, also sehr nahe dem Anfangstiter aller Lösungen.

Tabelle 5.

Ammoniumnitrat H_4NNO_3. Ursprungskonzentration 10·6 molär.
Das spez. Gewicht der Lösung bei + 17·5° 1·3085.

Zeit in Min. von Anfang	1. 7·95 m.	2. 6·63 m.	3. 5·30 m.	4. 3·98 m.	5. 2·65 m.
0	11·13	11·00	11·00	10·98	11·00
480	12·09	12·19	12·11	11·94	11·80
1380	13·45	13·53	13·47	13·36	13·28
2820	14·97	15·28	15·21	15·03	14·85
4260	15·88	16·01	16·00	15·88	15·57
5700	16·02	16·58	16·45	16·34	16·23
∞	16·13	16·81	17·05	17·10	17·02
$K_1\ 10^5$	19·4	20·6	17·8	15·3	12·8
K_2	19·6	18·0	16·5	15·9	14·9
K_3	22·5	20·5	18·3	16·7	15·7
K_4	—	20·1	17·8	16·5	14·5
K_5	—	—	17·6	15·9	15·5
Mittel: $K\ 10^5$	20·4 ± 1·00	19·8 ± 0·61	17·6 ± 0·30	16·1 ± 0·25	15·1 ± 0·28

Die Titerangaben sind die nicht korrigierten Werte. Der Titer vor dem Eintritt der Reaktion war in Mittel 10·70 ccm Lauge und die Korrektionen sind nach diesem Werte berechnet. Die Lösung für den Endtiter einer 9·54 norm. Ammoniumnitratlösung wurde durch Springen des Kolbens verloren.

Tabelle 6.

Ammoniumsulfat $(H_4N)_2 . SO_4$. Ursprungskonzentration 3·78 molär.
Das spez. Gewicht der Lösung bei + 19·0° 1·2263.

Zeit in Min. von Anfang	1. 3·40 m.	2. 2·84 m.	3. 2·36 m.	4. 1·89 m.	5. 1·42 m.	6. 0·94 m.
0	10·40	10·40	10·37	10·38	10·39	10·38
1380	10·90	—	11·06	10·98	10·96	10·95
2820	11·56	11·68	11·82	11·86	11·87	11·81
4260	12·13	12·38	12·37	12·41	12·31	12·35
5700	12·59	12·87	13·05	13·01	12·91	12·88
8600	12·92	13·30	13·42	13·33	13·40	13·37
∞	15·92	16·47	16·93	17·08	17·01	17·05
$K_1\ 10^5$	3·00	—	3·51	2·93	2·83	2·80
K_2	3·62	3·64	3·84	3·81	3·90	3·56
K_3	3·82	4·02	3·71	3·68	3·50	3·57
K_4	3·84	3·98	4·01	3·81	3·65	3·58
K_5	3·13	3·36	3·15	2·93	3·07	3·12
Mittel: $K\ 10^5$	3·48 ± 0·18	3·75 ± 0·16	3·65 ± 0·15	3·43 ± 0·21	3·39 ± 0·18	3·32 ± 0·16

Die Titerangaben sind die nicht korrigierten Werte. Der Anfangstiter der Lösungen war sehr nahe gleich dem Ursprungstiter. Um die Schlusswerte zu bekommen, wurden die Lösungen in gut verschlossenen Gefässen vorsichtig während einiger Stunden in warmem Wasser erwärmt und danach titriert. Nach einer nochmaligen Erwärmung hatte sich der Titer sehr wenig geändert.

§ 6. Zusammenfassung der Versuchsresultate.

Die Titeracidität des Katalysators, der Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure in Salzlösungen mit demselben Säurerest, war immer 0·05 norm.

Die Konzentration des Substrats, Äthylacetat, etwa 0·05 norm.

Reaktionstemperatur + 25·00° C.

Die Reaktionsgeschwindigkeit K_0 in neutralsalzfreien Lösungen:

	I. Salzsäure,	II. Salpetersäure,	III. Schwefelsäure,
$K_0\,10^5$	13·84 ± 0·06	13·83 ± 0·11	10·11 ± 0·15.

In den folgenden Tabellen wird die Reaktionsgeschwindigkeit mit K und die Salzkonzentration in Normalität mit C bezeichnet.

Tabelle 7.
Reaktionsgeschwindigkeit in Chloridlösungen.

Salz	C	$K\,10^5$	$\frac{(K-K_0)10^5}{C}$	Salz	C	$K\,10^5$	$\frac{(K-K_0)10^5}{C}$
KCl 1	3·60	21·7	2·17	$BaCl_2$ 1	2·92	23·8	3·42
2	3·00	20·2	2·13	2	2·42	21·9	3·34
3	2·50	19·1	2·11	3	2·02	20·1	3·12
4	2·00	17·7	1·92	4	1·62	18·4	2·84
5	1·50	17·0	2·13	5	1·22	17·3	2·81
			Mittel: 2·09				Mittel: 3·11
$NaCl$ 1	4·90	29·7	3·25	$CaCl_2$ 1	10·10	55·9	4·17
2	4·08	27·4	3·32	2	8·42	50·7	4·38
3	3·40	25·4	3·40	3	7·02	45·2	4·47
4	2·72	22·9	3·32	4	5·60	38·2	4·35
5	2·04	20·2	3·12	5	4·20	30·4	3·94
6	1·36	18·4	3·38	6	2·80	24·3	3·75
			Mittel: 3·30				Mittel: 4·18
$AmCl$ 1	4·77	22·8	1·89	$MgCl_2$ 1	7·28	47·8	4·67
2	3·98	21·3	1·89	2	6·06	43·3	4·87
3	3·31	20·7	1·89	3	5·06	36·2	4·43
4	2·65	19·5	2·15	4	4·04	31·2	4·31
5	1·99	17·8	2·01	5	3·02	25·4	3·84
6	1·32	16·4	1·97	6	2·02	21·1	3·61
			Mittel: 1·97				Mittel: 4·31

Tabelle 8.
Reaktionsgeschwindigkeit in Nitratlösungen.

Salz	C	$K\,10^5$	$\frac{(K-K_0)10^5}{C}$
KNO_3 1	2·25	16·1	1·02
2	1·85	15·6	0·97
3	1·56	15·3	0·96
4	1·25	14·9	0·88
5	0·94	14·5	0·74
		Mittel:	0·91
$NaNO_3$ 1	5·82	21·4	1·30
2	4·68	18·9	1·09
3	3·90	18·0	1·09
4	3·12	17·3	1·12
5	2·34	16·3	1·07
6	1·56	15·5	1·09
		Mittel:	1·13
$AmNO_3$ 1	7·95	20·4	0·83
2	6·63	19·8	0·90
3	5·30	17·6	0·72
4	3·98	16·1	0·58
5	2·65	15·1	0·49
		Mittel:	0·70

Salz	C	$K\,10^5$	$\frac{(K-K_0)10^5}{C}$
$Ca(NO_3)_2$ 1	7·70	22·1	1·05
2	6·42	20·5	1·04
3	5·32	19·4	1·05
4	4·28	18·3	1·05
5	3·20	16·9	0·97
6	2·14	15·7	0·89
		Mittel:	1·01
$Mg(NO_3)_2$ 1	6·30	20·8	1·11
2	5·24	19·4	1·07
3	4·36	18·2	1·01
4	3·50	17·2	0·97
5	2·62	16·5	1·03
6	1·76	15·7	1·05
		Mittel:	1·04

Tabelle 9.
Reaktionsgeschwindigkeit in Sulfatlösungen.

Salz	C	$K\,10^5$	Salz	C	$K\,10^5$
K_2SO_4 1	1·08	3·4	Na_2SO_4 1	1·92	3·6
2	0·90	3·5	2	1·60	3·5
3	0·60	3·6	3	1·07	3·8
4	0·30	4·0	4	0·53	4·0
Am_2SO_4 1	6·80	3·5	$MgSO_4$ 1	4·24	7·0
2	5·68	3·8	2	3·54	6·6
3	4·72	3·7	3	2·96	6·1
4	3·78	3·4	4	2·36	5·6
5	2·84	3·4	5	1·76	5·1
6	1·88	3·3	6	0·60	5·4

In den Tabellen für Chlorid- und Nitratlösungen ist, um die Wirkung der verschiedenen Salze auf die Reaktionsgeschwindigkeit besser veranschaulichen und vergleichen zu können, für jedes Salz die Änderung beim Zusatz von einem Grammäquivalent Salz berechnet worden. Die Mittelwerte der einzelnen Zahlen sind nicht in dem gewöhnlichen Sinn des Wortes aufzufassen, weil oft ein starker Gang vorhanden ist. Bei

den Sulfaten sind die Verhältnisse infolge der starken Erniedrigung im Anfang bei Salzzusatz ziemlich verwickelt und können nicht so einfach wie bei den anderen Salzen behandelt werden. Eine graphische

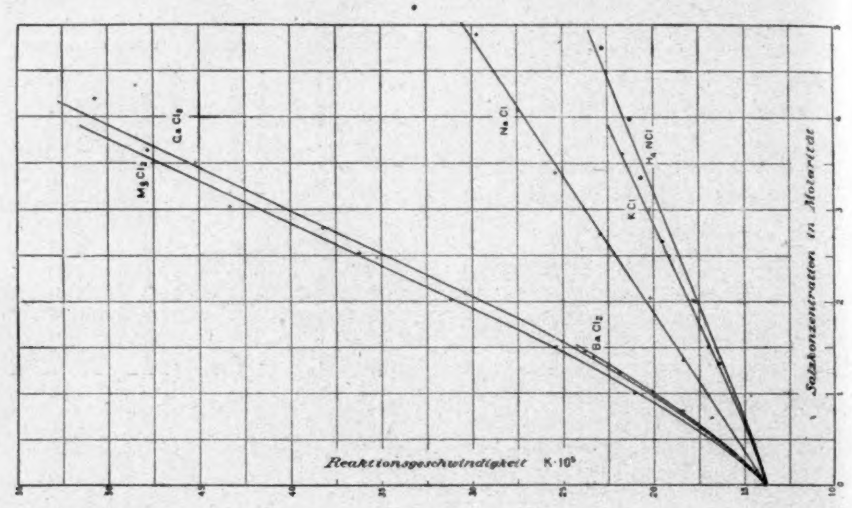


Fig. 1.

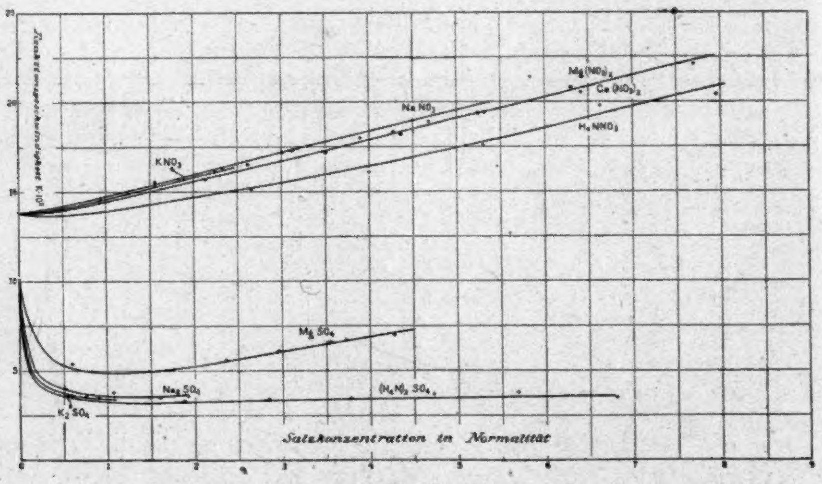


Fig. 2.

Behandlung des Versuchsmaterials wird in den Fig. 1 und 2 geliefert. Eine eingehende Besprechung der Versuche kommt erst im dritten Teil dieser Abhandlung.

Zweiter Teil. Die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Wasserstoffionenaktivität.

Wenn bei einer Untersuchung der Neutralsalzwirkung nur eine Seite der Sache behandelt wird, z. B. die ändernde Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Esterverseifung, ist es schwierig, zu einer klaren Auffassung der Ursache zu kommen, weil der Einfluss des Neutralsalzes auf den Katalysator nicht sicher bekannt ist. Eine Untersuchung mit wirklich neutralen Lösungen wäre zwecklos, teils weil die Reaktionsgeschwindigkeit so gering wird, dass es nur möglich ist, die Grössenordnung festzustellen und nicht geringe Verschiedenheiten, und teils weil der Einfluss der Neutralsalze auf den Katalysator doch unbekannt bleibt. Ich habe darum auf den Vorschlag des Herrn Prof. Svante Arrhenius versucht, die Wasserstoffionenaktivität der Lösungen, für welche die Neutralsalzwirkung untersucht wurde, zu messen, um die Variierung der Reaktionsgeschwindigkeit mit dieser Aktivität vergleichen zu können.

7. Die Messung der Wasserstoffionenaktivität.

Die elektrische Potentialdifferenz, welche eine metallische Elektrode gegen eine Lösung annimmt, ist nach Nernst[1]) abhängig von der Natur der Elektrode, von der des Lösungsmittels, von der Konzentration der Lösung an derjenigen Ionenart, welche die Elektrode zu liefern vermag und der absoluten Temperatur nach folgendem Ausdruck:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{P_0}.$$

R ist die Gaskonstante, F Valenzladung, n Valenzzahl, T absolute Temperatur, P_0 der osmotische Druck in der Lösung derjenigen Ionenart, welche dem Elektrodenmetall entspricht und P die elektrolytische „Lösungstension". Wenn angenommen wird, dass in einer verdünnten Ionenlösung der osmotische Druck der Ionen den idealen Gasgesetzen folgt und dass die Lösungstension einer 1 norm. Lösung entspricht, wird erhalten:

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln c_0,$$

wo c_0 die Ionenkonzentration in der Lösung ist. Dieser Ausdruck ist aber nur für sehr verdünnte Lösungen verwendbar und Lewis[2]) hat

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 129 (1889).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 34, 1631 (1912).

darum anstatt Konzentration die Bezeichnung „Aktivität" eingeführt und sie mit a bezeichnet. Wenn durch Zusatz von einem Neutralsalz zu einer salzfreien sauren Lösung mit dem Wasserstoffelektrodenpotential E_1 und Wasserstoffionenaktivität a_1 das Potential sich zu E_2 ändert, kann die Aktivität in der Salzlösung nach folgendem Ausdruck berechnet werden:

$$E_1 - E_2 = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}.$$

Wir Bjerrum[1]) behauptet, ist die in dieser Weise berechnete Aktivität wegen der Hydratation der Wasserstoffionen nicht die richtige sondern eine scheinbare. Für die Berechnung der wirklichen Aktivität hat er eine Formel angegeben:

$$a = A\left(\frac{P}{P_0}\right)^m,$$

wo a die richtige und A die scheinbare Aktivität ist. P und P_0 sind die Dampfdrucke der Lösung und des reinen Wassers und m die Hydratationszahl des Wasserstoffions. Da die Hydratation des Wasserstoffions in Salzlösungen noch ziemlich unbekannt ist, wird die Korrektion nach dieser Formel unmöglich.

Die Messung der Wasserstoffkette.

Die elektromotorische Kraft der Wasserstoffketten wurde nach du Bois-Reymonds Kompensationsmethode gemessen mit einem Kompensationsapparat nach Raps in der Ausführung von Siemens-Halske. Der Fehler dieser Apparate ist gemäss den Angaben der Firma geringer als 0·01%. Das Nullinstrument war ein Ringpanzergalvanometer nach du Bois-Rubens, auch von Siemens-Halske ausgeführt. Die Empfindlichkeit war bei der benutzten Kuppelung etwa 10^{-8} Ampere. Die Abgleichung des Hilfsrheostaten erfolgte bis auf einige zehntel Ohm bei einem Gesamtwiderstand von etwa 12000 Ohm, also zu einem Fehler minder als 0·01%. Das Normalelement war in dem elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule hergestellt und die Spannung genau kontrolliert.

Für die Wasserstoffkette wurde nach dem Vorgang von Michaelis[2]) als Ableitungselektrode die gesättigte Kalomelelektrode mit gesättigter

---

[1]) Meddel. K. Vat.-Akad. Nobelinst. 5, Nr. 16 (1919); Zeitschr. f. anorg. Chemie **109**, 275 (1920).

[2]) Die Wasserstoffionenkonzentration, S. 150 (1914); vgl. auch G. N. Lewis, Th. B. Brigthon und R. B. Sebastian, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2245 (1917).

Kaliumchloridlösung als Zwischenlösung verwendet. Die Anordnung der Ketten wird also folgende:

Hg | *HgCl* in gesätt. *KCl*-Lös. | gesätt. *KCl*-Lös. | Lös. f. die Mess. | H_2, *Pt*.

Die Ableitungselektrode war ganz nach den Vorschriften von Michaelis aus genau gereinigtem Material zusammengesetzt. Das Gefäss für die Wasserstoffelektrode war ein U-Rohr mit einem Ansatzrohr nahe den Öffnungen an jeder Seite. An dem Schenkel, worin die Elektrode eintauchte, war das Ansatzrohr mit einem Hahn versehen. Die Verbindung mit der Kalomelelektrode wurde mit einem an dem Ende kapillar ausgezogenen Glasrohr hergestellt, das mit einer Zwischenschaltung von Vakuumschlauch, um die Verbindung nicht steif zu machen, und einem Hahn, um die Vermischung zu hindern, versehen war. Das Rohr wurde mit gesättigter *KCl*-Lösung gefüllt und in den offenen Schenkel des U-Rohres eingeführt. Die eigentliche Wasserstoffelektrode war ein kurzer *Pt*-Draht, der nach Ostwald-Luther[1]) behandelt wurde. Um die Elektrode während der Messung schütteln zu können, wurde sie an den Ansatzröhren in einen offenen Zylinder aus Eisenblech eingehängt und unten mit einer Klemme befestigt. Der Zylinder wurde mit Hilfe einer einfachen Vorrichtung in eine hin- und hergehende Bewegung versetzt. Bei jeder zweiten Wendung bekam der Apparat einen kleinen Stoss; die Stosszahl variierte gewöhnlich zwischen 150—200 pro Minute.

Für jede Messung wurde die Elektrode erst gut mit der zu messenden Flüssigkeit ausgespült, danach in hinreichender Menge gefüllt und Wasserstoff eingeleitet. Der elektrolytisch hergestellte, verdichtete Wasserstoff wurde mit einer alkalischen Pyrogallollösung und einer Sublimatlösung gewaschen. Nach dem Durchleiten während ein bis zwei Minuten wurde der Strom verlangsamt, der Hahn geschlossen und soviel Wasserstoff eingeführt bis die Drahtspitze eben in die Flüssigkeit eintauchte. Danach wurde die Elektrode in die Schüttelmaschine montiert und die Verbindungen mit der Ableitungselektrode und dem Kompensator eingeschaltet und die Maschine in Gang gesetzt.

Jede Messung wurde zweimal ausgeführt mit zwei verschiedenen Elektroden wovon der Mittelwert genommen wurde. Die Differenzen waren immer sehr gering und erreichten selten einen Betrag grösser als 0·5 Millivolt. Auch die Reproduzierbarkeit mit neuen Lösungen

[1]) Physiko-chemische Mess., S. 465, 3. Aufl. (1910).

war sehr gut. Bei den Nitraten waren die Messresultate für die ursprünglichen Lösungen oft ganz anomal infolge Aldehydbildung und Oxydation des Wasserstoffs und es mussten darum neue Lösungen gemacht werden, bei denen aber der Alkohol fehlte und nur Essigsäure in derselben Konzentration wie vorher anwesend war. In diesen neuen Lösungen aus sorgfältig gereinigtem Material boten die Messungen, mit Ausnahme von den Ammoniumnitratlösungen, die sowieso ganz anomale Werte lieferten, anscheinend keine Schwierigkeiten. Zur Kontrolle der Messungen und der Richtigkeit der Elektroden wurden einige von den Standardlösungen nach Sörensen[1]) verwendet (0·1 norm. HCl, primär und sekundär Phosphat). Die Eichung wurde besonders bei jeder anomal erscheinenden Messung ausgeführt, sonst nur vor und nach jeder längeren Messreihe. Die Messungen wurden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ausgeführt. Ich hatte leider keinen geeigneten Thermostat zur Verfügung, was das einzig richtige wäre. Wegen dieser Unsicherheit der Temperaturkoeffizienten und anderen Versuchsfehlern, besonders des Diffusionspotentials, ist keine Rücksicht auf die Korrektion für den Luftdruck und Partialdruck des Wasserstoffs genommen, weil sie doch immer sehr gering ist.

Das Diffusionspotential.

Das Potential zwischen der Messlösung und der gesättigten Kaliumchloridlösung wird bei den benutzten hochkonzentrierten Lösungen nicht so stark herabgesetzt, dass es, wie bei verdünnten Lösungen oft üblich ist, versäumt werden kann. Die Gesetze des osmotischen Druckes in konzentrierten Lösungen sind aber nicht bekannt und es ist darum nicht möglich, die geleistete Arbeit oder das Potential bei Prozessen mit gelösten Stoffen in diesen Lösungen zu berechnen. Es ist aus derselben Ursache nicht möglich, das Diffusionspotential zu messen, weil es noch keine Theorie von Elektroden in konzentrierten Lösungen gibt. Die von Henderson[2]) angegebene Berechnungsweise mit Anwendung von Dampfdrucken und Partialdrucken ist sehr selten durchführbar, und der einzige Ausweg, einen Wert des Diffusionspotentials zu bekommen, ist die Verwendung der Annäherungsmethode von Bjerrum[3]). Die Wasserstoffkette wird teils mit gesättigter und

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 325 (1908).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 429 (1905); Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 58 und 389 (1911); vgl. auch Tower, Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 200 (1896).

teils mit halbgesättigter KCl-Lösung als Zwischenlösung gemessen. Die Differenz der beiden Messungen wird danach zur ersteren addiert. Die Methode soll nach Bjerrum bei verdünnten Lösungen gute Übereinstimmung mit den nach Henderson[1]) berechneten Werten liefern, aber eine Beurteilung für konzentriertere ist, wie schon hervorgehoben, nicht sicher. Fales und Vosburgh[2]) haben auch diese Methode zur Bestimmung des Diffusionspotentials zwischen gesättigter KCl-Lösung und Salzsäurelösungen verwendet, aber gefunden, dass der Wert viel kleiner ist als der, den die Berechnung liefert. Für 0·1 bis 1·0 norm. HCl haben sie 0·0000 Volt gefunden, während die Berechnung nach Plancks[3]) die Werte 0·0046 und 0·0154 Volt liefert. Bei den Messungen; die für die Salzlösungen ausgeführt wurden, sind auch unerwartet niedrige Diffusionspotentiale gefunden worden.

8. Messresultate.

Die Messungen der Wasserstoffionenaktivität sind wie für die Reaktionsgeschwindigkeit in drei Tabellen zusammengefasst, eine für die Chloride, eine für die Nitrate und eine für die Sulfate. In der ersten Spalte steht die Art und Nummer der Lösungen und Messtemperatur, in der zweiten die Salzkonzentration, in der dritten die Messungen der Wasserstoffketten mit gesättigter Kaliumchloridlösung, in der vierten das Diffusionpotential, danach die ausgerechnete Wasserstoffionenaktivität und zuletzt das Verhältnis zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Wasserstoffionenaktivität. Die Berechnung der Aktivität wurde mit Anwendung der Werte von Michaelis für das Potential der gesättigten Kalomelelektrode ausgeführt. Die so erhaltenen Zahlen sind aber relative und nach Bjerrum auch „scheinbare", nicht absolute, weil die richtige Aktivität der Wasserstoffionen in neutralsalzfreier Lösung nicht gemessen ist.

Die relative Aktivität der Säuren in neutralsalzfreier Lösung war für:

I. Salzsäure:	II. Salpetersäure:	III. Schwefelsäure:
E 0·3284 Volt 0·0430	E 0·3284 Volt 0·0430	E 0·3292 Volt 0·0413
t 20°·0	t 20°·0	t 20°·0

[1]) Loc. cit. **59**, 118 (1907).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1291 (1918).
[3]) Wied. Ann. **39**, 161 (1890); **40**, 561 (1890).

Tabelle 10.
Die Wasserstoffionenaktivität der Chloridlösungen.

Salzlösungen		Konzentration in Normalität	Wasserstoffketten in gesättigter KCl-Lösung	Diffusionspotential	Wasserstoffionenaktivität	$\frac{K \cdot 10^3}{a}$
KCl	1	3·60	0·2995	0·000	0·134	1·61
t 19°8	2	3·00	0·3035	0·000	0·116	1·76
	3	2·50	0·3074	0·000	0·098	1·95
	4	2·00	0·3117	0·000	0·082	2·14
	5	1·50	0·3167	0·000	0·068	2·50
$NaCl$	1	4·90	0·2722	0·0024	0·360	0·83
t 20°0	2	4·08	0·2805	0·0017	0·266	1·03
	3	3·40	0·2870	0·0015	0·208	1·22
	4	2·72	0·2956	0·0009	0·151	1·52
	5	2·04	0·3021	0·0010	0·110	1·84
	6	1·36	0·3120	0·0008	0·082	2·25
$AmCl$	1	4·77	0·2971	0·000	0·158	1·44
t 18°3	2	3·98	0·3008	0·000	0·134	1·59
	3	3·31	0·3039	0·000	0·117	1·77
	4	2·65	0·3095	0·000	0·095	2·05
	5	1·99	0·3154	0·000	0·075	2·35
	6	1·32	0·3198	0·000	0·063	2·60
$BaCl_2$	1	2·92	0·2921	0·0015	0·170	1·40
t 19°8	2	2·42	0·2980	0·0016	0·134	1·59
	3	2·02	0·3031	0·0014	0·110	1·83
	4	1·62	0·3088	0·0014	0·088	2·10
	5	1·22	0·3129	0·0016	0·074	2·34
$CaCl_2$	1	10·10	0·1720	0·0102	13·0	0·041
t 19°0	2	8·42	0·1990	0·0085	5·31	0·095
	3	7·02	0·2250	0·0072	1·99	0·23
	4	5·60	0·2458	0·0067	0·887	0·43
	5	4·20	0·2669	0·0071	0·378	0·80
	6	2·80	0·2860	0·0062	0·183	1·33
$MgCl_2$	1	7·28	0·2008	0·0047	5·56	0·043
t 20°0	2	6·06	0·2239	0·0043	2·26	0·19
	3	5·06	0·2463	0·0045	0·924	0·39
	4	4·04	0·2672	0·0034	0·432	0·74
	5	3·02	0·2837	0·0037	0·227	1·17
	6	2·02	0·3002	0·0029	0·126	1·67

Tabelle 11.
Die Wasserstoffionenaktivität der Nitratlösungen.

Salzlösungen		Konzentration in Normalität	Wasserstoffketten mit gesättigter KCl-Lösung	Diffusionspotential	Wasserstoffionenaktivität	$\frac{K \cdot 10^3}{\alpha}$
KNO_3	1	2·25	0·3086	0·000	0·095	1·69
t 19°1	2	1·85	0·3130	0·000	0·080	1·95
	3	1·56	0·3160	0·000	0·071	2·16
	4	1·25	0·3196	0·000	0·061	2·42
	5	0·94	0·3225	0·000	0·055	2·65
$NaNO_3$	1	5·82	0·2672	0·0038	0·434	0·47
t 18°5	2	4·68	0·2825	0·0025	0·248	0·76
	3	3·90	0·2903	0·0023	0·183	0·98
	4	3·12	0·2988	0·0021	0·132	1·31
	5	2·34	0·3067	0·0020	0·097	1·69
	6	1·56	0·3141	0·0016	0·073	2·26
$Ca(NO_3)_2$	1	7·70	0·2390	—		
t 18°5	2	6·42	0·2547	—		
	3	5·32	0·2730	0·0087		
	4	4·28	0·2877	0·0071		
	5	3·20	0·3002	0·0090		
	6	2·14	0·3108	0·0048		
$Mg(NO_3)_2$	1	6·30	0·2475	—		
t 18°6	2	5·24	0·2692	—		
	3	4·36	0·2839	0·0075		
	4	3·50	0·2956	0·0063		
	5	2·62	0·3027	0·0045		
	6	1·76	0·3112	0·0037		

Die Ammoniumnitratlösungen waren nicht messbar. Die Messungen für Nitratlösungen sind nur für

KNO_3 und $NaNO_3$

einigermassen sicher und darum für die beiden anderen Salze nicht berechnet.

Tabelle 12.
Die Wasserstoffionenaktivität der Sulfatlösungen.

Salzlösungen		Konzentration in Normalität	Wasserstoffketten mit gesättigter KCl-Lösung	Diffusionspotential	Wasserstoffionenaktivität	$\frac{K \cdot 10^3}{\alpha}$
K_2SO_4	1	1·08	0·3795	0·000	0·0057	5·95
t 19°0	2	0·90	0·3770	0·000	0·0063	5·57
	3	0·60	0·3731	0·000	0·0073	4·90
	4	0·30	0·3687	0·000	0·0086	4·63
Na_2SO_4	1	1·92	0·3735	0·000	0·0072	5·00
t 19°0	2	1·60	0·3778	0·000	0·0061	5·74
	3	1·07	0·3705	0·000	0·0081	4·69
	4	0·53	0·3683	0·000	0·0089	4·50

Tabelle 12 (Fortsetzung).

Salzlösungen		Konzentration in Normalität	Wasserstoffketten mit gesättigter *KCl*-Lösung	Diffusionspotential	Wasserstoffionenaktivität	$\frac{K \cdot 10^3}{\alpha}$
$MgSO_4$	1	4·24	0·3453	0·0027	0·0197	3·56
t 19°5	2	3·54	0·3483	0·0024	0·0176	3·89
	3	2·96	0·3509	0·0020	0·0163	3·93
	4	2·36	0·3530	0·0016	0·0151	3·86
	5	1·76	0·3557	0·0014	0·0137	3·71
	6	0·60	0·3538	0·0010	0·0150	3·60
Am_2SO_4	1	6·80	0·3891	— 0·0025	0·00429	8·18
t 18°3	2	5·68	0·3870	— 0·0020	0·00433	8·77
	3	4·72	0·3846	+ 0·0008	0·00432	8·57
	4	3·78	0·3825	0·0017	0·00436	7·80
	5	2·84	0·3810	0·0020	0·00436	7·80
	6	1·88	0·3781	0·0014	0·00419	7·87

Dritter Teil. Besprechung der Versuchsresultate und Zusammenfassung der Untersuchung.

9. Besprechung der Versuchsresultate.

Präzisionsmessungen einer Reaktionsgeschwindigkeit auszuführen ist schwierig, und wenn man auf eine Titrierungsmethode mit kleinen Substanzmengen angewiesen ist, kann man eine grosse Genauigkeit nicht erwarten. Bei einer acidimetrischen Titrierung muss man die Konzentration der Titerlösung über ein gewisses Minimum halten, weil sonst „Hydroxylionenfehler“, „Wasserstoffionenfehler“ oder andere Fehler im Verhältnis zu den Ablesungsfehlern zu gross werden. Dadurch werden aber diese letzteren bei Titrierung von kleinen Mengen ziemlich gross im Verhältnis zu dem Totalvolumen Titrierflüssigkeit, aber es ist doch besser einen zufälligen Beobachtungsfehler, dessen Grösse man annähernd schätzen kann, als einen anderen, systematischen zu haben. Die mittleren Fehler der ausgeführten Messungen für Lösungen, die mit Phenolphtalein titrierbar sind, waren im allgemeinen etwa $\pm 1\,\%$, aber dabei ist keine Rücksicht auf die Änderung der Salzkonzentration mit der Temperatur genommen; die Temperatur der Titrierflüssigkeit variierte nur wenig und Fehler dadurch werden in den direkt erhaltenen Fehlern der Reaktionskonstanten eingerechnet. Eine Schätzung des Totalfehlers zu etwa $3\,\%$ ist sicher nicht zu hoch. Bei den Ammoniumsalzlösungen muss der Fehler viel grösser sein.

Da die titrierten Mengen nicht gross waren und eine Fehlertitrierung von $\pm 0.2\ P_H$ nur bis etwa doppelt so viel wie den Ablesungsfehlern ausmacht, ist die verwendete Korrektionsmethode, wenn auch nicht genau, doch zulässig.

Wie aus der graphischen Darstellung der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Salzkonzentration in den Fig. 1 und 2 zu ersehen ist, ändert dieselbe sich bei den Chloriden und Nitraten nahezu geradlinig. Bei den Nitratlösungen liegen die Kurven auffallend nahe aneinander und wahrscheinlich sollte auch die Kurve für $AmNO_3$ viel näher der der übrigen Salze liegen in Analogie mit KCl und $AmCl$. Auch von Lunden[1]) und Poma[2]) sind einige Nitrate bei verschiedenen Temperaturen und Katalysatorkonzentrationen untersucht worden. Dabei wurde gefunden, dass alle dieselbe Neutralsalzwirkung haben. Im Gegensatz dazu divergieren die Kurven für Chloride ziemlich stark. Harned[3]) hat eine Untersuchung von der Verseifungsgeschwindigkeit in 0·1 norm. HCl mit KCl, $NaCl$ und $LiCl$ bei + 25° ausgeführt und da es von grossem Interesse wäre, seine Zahlen mit denen von mir und anderen zu vergleichen, um zu sehen, wie sich die Neutralsalzwirkung mit der Katalysatorkonzentration ändert, habe ich seine Zahlen und einige von Taylor[4]), der eine Untersuchung besonders für diesen Zweck gemacht hat, durchgerechnet und in Tabelle 13 zusammengefasst.

Von mir ist für $NaCl$ 6·60 gefunden, also annähernd der Wert von Harned. Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, wird die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit ungefähr verdoppelt mit einer Verdoppelung der Konzentration des Katalysators oder mit anderen Worten: Bei derselben Salzkonzentration ist die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportional der Katalysatorkonzentration:

$$\frac{K_1 - K_{01}}{K_2 - K_{02}} = \frac{n_1}{n_2}.$$

Eine ältere Untersuchung von Trey[5]) mit Metylacetat liefert auch annähernd dasselbe Resultat.

Eine sichere Berechnung der Temperaturkoeffizienten der Neutralsalzwirkung ist noch nicht möglich, weil es zu wenige experimentelle Daten bei verschiedenen Temperaturen gibt. Die Untersuchung von

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 189 (1904).
[2]) Meddel. K. Vet.-Akad. Nobelinst. **2**, Nr. 11 (1911).
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1461 (1918).
[4]) Meddel. K. Vet.-Akad. Nobelinst. **2**, Nr. 35 (1913).
[5]) Journ. f. prakt. Chemie, N. F., **34**, 353 (1886).

Tabelle 13.
Messungen von Harned für 0·1 norm. HCl und Taylor für einige andere HCl-Konzentrationen bei + 25°.

Harned			Taylor		
Salzlösung	$K\,10^5$	$\frac{(K-K_0)\cdot 10^4}{n\cdot C}$	HCl-Konz.	$K\,10^5$	$\frac{(K-K_0)\cdot 10^4}{n\cdot C}$
KCl 0·00	28·8	—	HCl 0·01	2·93	
0·50	31·5	5·40	+ KCl 1·0 n.	3·64	7·10
1·00	34·3	5·50			
1·50	36·6	5·20			
2·00	39·2	5·20	HCl 0·025	7·0	
3·00	42·8	4·67	+ KCl 1·0 n.	8·7	6·80
		Mittel: 5·19			
			HCl 0·25	71·6	
$NaCl$ 0·50	31·8	6·00	+ KCl 1·0 n.	85·7	5·61
1·00	35·9	7·10			
1·50	39·3	7·05			
2·00	42·9	6·87	HCl 0·479	138·2	
3·00	52·3	7·83	+ KCl 1·0 n.	165·1	5·62
		Mittel: 6·97			

Poma[1]) bei + 20° hat das Ergebnis geliefert, dass alle von ihm verwendeten Chloride innerhalb des untersuchten Gebietes bis 1 norm. Salzlösungen die Reaktionsgeschwindigkeit nahezu gleich viel ändern, während von Harned oder mir z. B. für KCl und $NaCl$ ziemlich grosse Unterschiede gefunden wurden. Es scheint aber, wie aus einer kleinen Berechnung mit Anwendung seiner Zahlen und des eben aufgestellten Ausdruckes hervorgeht, als ob die Neutralsalzwirkung wenigstens für Nitrate mit Erhöhung der Temperatur unverändert bleibt. Sicher ist es doch nicht.

Bei den Sulfatlösungen sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit erst heftig, um aber nach Erreichung eines Minimums zu steigen. Diese Steigerung ist besonders bei $MgSO_4$ ziemlich gross aber bei Am_2SO_4 minimal und kann auf Versuchsfehlern beruhen. Wegen der geringen Löslichkeit von K_2SO_4 und Na_2SO_4 war es bei diesen Salzen nur möglich, die Reaktionsgeschwindigkeit bis nahe zum Wendepunkt zu verfolgen. Die Neutralsalzwirkung der Sulfate ist vorher besonders von Kay[2]) untersucht worden. Er verwendete auch Äthylacetat, aber seine Versuchstemperatur war + 35° und die Salzkonzentrationen nur gering.

---

[1]) Loc. cit.; vgl. auch M. Trautz und K. T. Volkmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 53 (1908).

[2]) Proc. Royal Soc. of Edinburgh **22**, 502 (1898—99).

Für verschiedene Konzentrationen freier Säure ohne Neutralsalz hat er gefunden:

H_2SO_4 norm. . . .	0·01	0·025	0·05	0·1	0·2	0·35	0·5
$K\,10^5$	6·06	13·6	24·6	44·1	82·2	142·4	201·5
$K\,10^3$ norm. . . .	6·06	5·45	4·93	4·41	4·11	4·07	4·03

Von ihm ist also, wie auch von Taylor, gefunden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nur annähernd direkt proportional der Katalysatorkonzentration ist. In diesem letzten Fall war aber kein Neutralsalz anwesend. Der Gang der Zahlen geht in derselben Richtung wie der von Taylor und dies kann vielleicht eine Erklärung der von ihm gefundenen prozentuellen Änderung der Salzwirkung mit der Katalysatorkonzentration liefern.

Die Messungen der Wasserstoffionenaktivität der Chlorid- oder Sulfatlösungen boten keine besonderen Schwierigkeiten wie bei den Nitratlösungen. Die Reproduzierbarkeit der Messungen für die ersteren bei derselben Temperatur betrug für die Potentialmessung etwa $\pm$ 0·5 Millivolt auch mit neuen Lösungen, da aber die Differenz mit der Kalomelelektrode ziemlich gering war, wird die Genauigkeit doch nicht gross und der Fehler ist sicher grösser als 2%. Hierzu kommen noch Fehler durch die Schwierigkeit, das Diffusionspotential genau messen zu können und wegen des Temperaturkoeffizienten der Aktivität. Der erstere dieser Fehler beträgt etwa $\pm$ 1 Millivolt und der Fehler in der Aktivität wird dadurch um 6% erhöht. Die Grösse des zweiten Fehlers ist schwierig zu schätzen und dessen Einfluss auf die absolute Aktivität ist nicht sicher bekannt. Da aber nur relative Aktivitäten gemessen werden und die Abhängigkeit von der Temperatur wahrscheinlich für alle Lösungen annähernd gleich viel beträgt, soll dieser Fehler hier nicht berücksichtigt werden. Die Messungen der Wasserstoffionenaktivität der Nitratlösungen waren für eine Lösung, die eben gemessen wurde, sehr gut reproduzierbar, aber mit einer neuen Lösung derselben Salzkonzentration wurden oft grosse Unterschiede bis zu 20 Millivolt erhalten, wegen der Oxydation des Wasserstoffs durch salpetrige Säure, deren Bildung sehr schwierig zu vermeiden ist. Die in Tabelle 11 mitgeteilten Zahlen sind die höchsten erhaltenen, aber sie sind wahrscheinlich nur für KNO_3 und $NaNO_3$ einigermassen richtig und diese Messungen werden darum hier nicht weiter behandelt.

Wie aus der Vergleichung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Wasserstoffionenaktivität für die Chlorid- und Sulfatlösungen hervor-

zugehen scheint, entspricht immer eine gewisse Reaktionsgeschwindigkeit einer gewissen Aktivität, unabhängig von der Natur des anwesenden Salzes, was auch das einzig denkbare wäre, wenn nur die Wasserstoffionen und nicht auch das Neutralsalz katalytische Aktivität haben, weil die Neutralsalzwirkung der verschiedenen Salze sich von Salz zu Salz ziemlich stark ändert. Alle Messungen müssen aber dann auch durch eine einzige Formel ausgedrückt werden können. Um dies zu prüfen ist in Fig. 3 die Kurve für die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Wasserstoffionenaktivität gezeichnet. Wie aus dieser

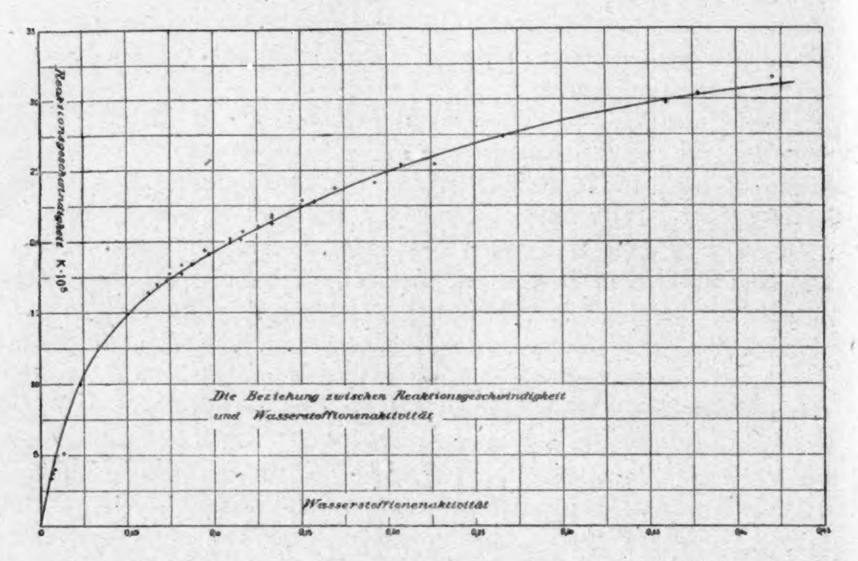


Fig. 3.

Figur zu ersehen ist, befinden sich die Punkte mit Ausnahme von wenigen, die zu den Sulfatlösungen gehören, alle sehr nahe der gezeichneten Linie, auch wo sie dicht liegen. Eine einfache Überlegung machte es wahrscheinlich, dass die dritte Potenz der Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportional der Wasserstoffionenaktivität war und die Formel würde also lauten:

$$K = C_{\alpha} \sqrt[3]{a}.$$

Um diese Formel zu prüfen sind alle Bestimmungen durchgerechnet und das Resultat in Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14.

Die Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Wasserstoffionenaktivität.

Salzlösung	$K\,10^5$	α	$C_\alpha^3 \cdot 10^{10}$	Salzlösung	$K\,10^5$	α	$C_\alpha^3 \cdot 10^{10}$
KCl 1	21·7	0·134	0·76	$BaCl_2$ 1	23·8	0·170	0·77
2	20·2	0·116	0·71	2	21·9	0·134	0·78
3	19·1	0·098	0·71	3	20·1	0·110	0·74
4	17·7	0·082	0·68	4	18·4	0·088	0·71
5	17·0	0·068	0·72	5	17·3	0·074	0·70
$NaCl$ 1	29·7	0·360	0·72	$CaCl_2$ 1	55·9	13·0	0·13
2	27·4	0·266	0·77	2	50·7	5·31	0·25
3	25·4	0·208	0·80	3	45·2	1·99	0·46
4	22·9	0·151	0·79	4	38·2	0·887	0·64
5	20·2	0·110	0·75	5	30·4	0·378	0·74
6	18·4	0·082	0·76	6	24·3	0·183	0·78
$AmCl$ 1	22·8	0·158	0·75	$MgCl_2$ 1	47·8	5·56	0·20
2	21·3	0·134	0·72	2	43·3	2·26	0·36
3	20·7	0·117	0·76	3	36·2	0·924	0·51
4	19·5	0·095	0·78	4	31·2	0·422	0·74
5	17·8	0·075	0·75	5	25·4	0·227	0·72
6	16·4	0·063	0·70	6	21·1	0·126	0·75
K_2SO_4 1	3·4	0·0057	0·69	Na_2SO_4 1	3·6	0·0072	0·65
2	3·5	0·0063	0·69	2	3·5	0·0061	0·72
3	3·6	0·0073	0·63	3	3·8	0·0081	0·68
4	4·0	0·0086	0·74	4	4·0	0·0089	0·72
$MgSO_4$ 1	7·0	0·0197	1·75	Am_2SO_4 1	3·5	0·00429	1·00
2	6·6	0·0176	1·63	2	3·8	0·00433	1·27
3	6·1	0·0163	1·40	3	3·7	0·00432	1·17
4	5·6	0·0151	1·16	4	3·4	0·00436	0·72
5	5·1	0·0137	0·96	5	3·4	0·00436	0·72
6	5·4	0·0150	1·05	6	3·3	0·00419	0·68

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, ist die aufgestellte Formel für ein sehr grosses Gebiet verwendbar. Während die Wasserstoffionenaktivität von etwa 0·005 mehrere hundertmal grösser wird, ändert sich die Konstante der Formel innerhalb der Versuchsfehler doch nicht und gilt ausserdem nicht nur für die Chloride sondern auch für die Sulfate. Die Abweichungen und der Gang der Zahlen für $MgSO_4$, $CaCl_2$ und $MgCl_2$ sind zwar sehr gross und können nicht durch die gewöhnlichen Versuchsfehler erklärt werden, aber es kann auf fehlerhaften Endtiterbestimmungen beruhen. Besonders bei $CaCl_2$ und $MgCl_2$ sind die Reaktionsgeschwindigkeiten bei den höheren Salzkonzentrationen sicher zu klein gefunden, weil kleine Estertröpfchen, die anfangs nicht

gelöst waren, aber deren Entfernung sehr grosse Schwierigkeiten begegnete, langsam verseift wurden und dadurch eine Erhöhung des Endtiters verursachten.

Durch Einsetzen des Mittelwertes der Konstante in die Formel wird also erhalten:

$$K = 0.422\ 10^{-3} \cdot \sqrt[3]{a}.$$

Da es sehr wahrscheinlich ist, dass die Konstante der Formel von der Katalysatorkonzentration abhängig ist, habe ich die schon erwähnten Geschwindigkeitsmessungen von Harned mit Anwendung seiner Aktivitätsbestimmungen[1]) durchgerechnet und eine Zusammenfassung davon in Tabelle 15 gegeben.

Tabelle 15.

Die Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Wasserstoffionenaktivität nach Messungen von Harned für KCl- und $NaCl$-Lösungen in 0·1 norm. HCl bei + 25°.

Salzlösung	$K\,10^5$	a	$C_a \cdot 10^{-3}$	Salzlösung	$K\,10^5$	a	$C_a \cdot 10^{-3}$
KCl 0·0 n.	28·8	0·0899	0·64	$NaCl$ 0·0 n.	—	—	—
0·5	31·45	0·0929	0·69	0·5	31·75	0·0989	0·69
1·0	34·3	0·1018	0·73	1·0	35·9	0·1152	0·74
1·5	36·6	0·1144	0·75	1·5	39·3	0·1362	0·76
2·0	39·2	0·1326	0·76	2·0	42·85	0·1681	0·78
2·5	41·1	0·1512	0·76	2·5	47·6	0·2145	0·79
3·0	42·6	0·1785	0·76	3·0	52·3	0·266	0·81

Die Konstante der Formel zeigt einen gewissen Gang, aber die Bestätigung der Formel ist doch sehr gut, da die Abweichungen nur gering sind. Als Mittelwert wird also $C_a = 0.743 \cdot 10^{-3}$ erhalten.

Die Konstante wird also durch Erhöhung der Katalysatorkonzentration auch erhöht, aber nicht direkt proportional. Da es schwierig ist, die Funktion, nach der sich die Konstante ändert, aus den Messungen sicher abzuleiten, soll hier kein Versuch gemacht werden. Mit Anwendung der Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit, wie sie Trautz[2]) oder Rosanoff[3]) entwickelt haben, ist es auch nicht möglich, eine Berechnung dieser Funktion auszuführen. Die Formel wird also vorläufig:

$$K = C_a f(n) \sqrt[3]{a},$$

wo n die Katalysatorkonzentration ist.

[1]) H. S. Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1807 (1920).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **106**, 149 (1919).
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 173 (1913).

Von Jones und Lewis[1]) sind für einige Rohrzuckerlösungen mit konstanter Titerazidität die Messungen der Inversionsgeschwindigkeit mit Wasserstoffionenaktivitätsbestimmungen verbunden. Da die Zuckerinversion eine mit der Esterverseifung ganz analoge Reaktion ist, sollte auch für diese Messungen die gefundene Beziehung zwischen Aktivität und Geschwindigkeit gelten. In Tabelle 16 sind ihre Messungen bei $+20^{\circ}$ zusammengefasst und nach der Formel berechnet. Die anwesende Säure war 0·1 norm. H_2SO_4.

Tabelle 16.

Die Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Wasserstoffionenaktivität bei der Zuckerinversion nach Versuchen von Jones und Lewis.

Zuckergehalt der Lösung %	Wasserstoffionenaktivität	$K \cdot 10^6$	$C_a \cdot 10^4$
0	0·060	4·14	0·106
10	0·068	4·43	0·108
20	0·078	4·79	0·112
30	0·0895	5·21	0·112
40	0·105	5·54	0·117
50	0·118	5·95	0·121
60	0·139	6·22	0·120
70	0·162	6·29	0·115
		Mittel:	0·114

Die grösste Abweichung von dem Mittelwert beträgt nur 7%, aber ein geringer Gang der Zahlen ist vorhanden. Die Bestätigung der Formel ist doch gut.

Wenn die verschiedenen Stoffkonstanten, die Funktion der Katalysatorkonzentration und die Temperaturkoeffizienten der Formel bekannt wären, könnte man aus der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit die Wasserstoffionenaktivität oder das Potential der Wasserstoffkette berechnen und in dieser Weise eine exakte Methode zur Messung von Diffusionspotentialen zwischen beliebigen messbaren Lösungen bekommen.

Die Variierung der Wasserstoffionenaktivität mit der Titerazidität, Natur und Konzentration des Neutralsalzes ist nur wenig untersucht worden. Nach dem Vorhergehenden muss in Verdünnungsreihen mit verschiedenen Salzen und Katalysatorkonzentrationen das Verhältnis zwischen den Wasserstoffionenaktivitäten bei gleichem Verhältnis der

[1]) Journ. Chem. Soc. of. London **117–118**, 1120 (1920).

Titeraziditäten auch nahe gleich sein. Aus der Formel:

$$\frac{C_{\alpha_1} \cdot \sqrt[3]{\alpha_1}}{C_{\alpha_2} \cdot \sqrt[3]{\alpha_2}} = \frac{n_1}{n_2}$$

berechnet sich für die höheren Salzkonzentrationen, wo der Gang von C_α nur gering ist, mit *KCl*- und *NaCl*-Lösungen in 0·1 und 0·05 norm. *HCl* nach den Messungen von Harned und mir, das Verhältnis der Aktivitäten zu 147. In Tabelle 17 ist das Resultat der Berechnungen zusammengefasst. Die Zahlen von mir sind graphisch interpoliert für alle *NaCl*-Lösungen und 1 norm. *KCl*. Die von Harned benutzte Einheit der Aktivität differiert nur um einige Zehntel Prozent von der, die ich benutzt habe (für 0·1 norm. *HCl* ohne Salz habe ich 0·0904 gefunden, während die entsprechende Zahl, die er benutzt 0·0899 ist) und eine Umrechnung ist darum nicht vorgenommen.

Tabelle 17.

Das Verhältnis der Wasserstoffionenaktivitäten von *KCl*- und *NaCl*-Lösungen in 0·1 und 0·05 norm. *HCl*.

Salzlösung	α_1 0·1 norm. *HCl*	α_2 0·05 norm. *HCl*	$\frac{\alpha_1}{\alpha_2}$
KCl 0·0 n.	0·0899	0·043	2·09
1·00	0·1018	0·053	1·92
1·50	0·1144	0·068	1·68
2·00	0·1326	0·082	1·62
2·50	0·1542	0·098	1·57
3·00	0·1785	0·116	1·54
NaCl 1·00	0·1152	0·063	1·83
1·50	0·1362	0·083	1·64
2·00	0·1681	0·108	1·57
2·50	0·2145	0·138	1·56
3·00	0·266	0·175	1·52

Das Verhältnis der Aktivitäten ist bei derselben Salzkonzentration für beide Salze nahezu identisch, aber es kommt nur für die höchsten Konzentrationen dem berechneten Wert nahe. Die Neutralsalzwirkung auf die Wasserstoffionen ist am grössten für die niedrigere Konzentration, was ja auch zu erwarten war.

Die Änderung der Wasserstoffionenaktivität mit der Natur und Konzentration des Neutralsalzes scheint in einer gewissen Beziehung zu der Hydratation der Neutralsalzionen zu stehen. Nach den Berech-

nungen von Bjerrum[1]) sind die Wasserstoffionen mit einer Hülle von etwa 8 Molekülen Wasser umgeben. Wenn ein Neutralsalz zugesetzt wird, nehmen seine Ionen einen Teil weg, da auch sie Wassermoleküle zur Bildung einer Hülle bedürfen. Dann muss aber die Salzwirkung auf die Wasserstoffionen bei einer niedrigen Konzentration viel grösser sein als bei einer höheren, weil in dem letzteren Fall die Salzionen ihr Bedürfnis von einer viel grösseren Anzahl Ionen nehmen und dadurch die Aktivitätsänderung eines einzelnen Ions nicht gross wird. Dies führt zu der Auffassung, dass die Wasserstoffionen auf eine grosse Anzahl Wassermoleküle Einfluss ausüben.

Wie aus einem Vergleich mit den Messungen von Hydratationszahlen von Remy[2]) und Washburn[3]) hervorgeht, ist die Neutralsalzwirkung am grössten für die Ionen, die am stärksten hydratisiert sind. Die wahren relativen Hydratationszahlen sind aber noch sehr unsicher. Während Bjerrum die Hydratationszahlen für $H^{\cdot}$, $K^{\cdot}$ und Cl' zu bzw. 8, 0 und 2 berechnet, kommen Remy und Washburn nahe übereinstimmend zu den Verhältniszahlen 0, 5·4 und bzw. 4. Die Übereinstimmung ist nicht besonders gut.

Eine Tatsache, die gegen diese Hypothese zu sprechen scheint, ist die Gleichheit der Neutralsalzwirkung aller Nitrate. Da die Wirkung als rein additiv wie eine Summe vieler Einzelwirkungen der anwesenden Ionen aufgefasst werden muss, ist es schwierig zu verstehen, warum sie sich nicht, wie bei den Chloriden, von Salz zu Salz ändert.

10. Zusammenfassung der Untersuchung.

Um die Ursache der Neutralsalzwirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Esterverseifung zu finden, wurden die Geschwindigkeitsmessungen bei konstanter Titerazidität mit Messungen der Wasserstoffionenaktivität verbunden. Für die Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Aktivität wurde eine Formel gefunden

$$K = C_a \cdot f(n) \cdot \sqrt[3]{a}$$

wo K Reaktionsgeschwindigkeit, n Titeracidität und a Wasserstoffionen-

[1]) Meddel. K. Vet.-Akad. Nobelinst. 5, Nr. 16 (1919); Zeitschr. f. anorg. Chemie 109, 275 (1920).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 467 und 529 (1915).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 31, 322 (1909); 35, 751 (1913) [mit G. Y. Williams]; 37, 694 (1915) [mit E. B. Millard]; vgl. auch E. W. Washburn, Jahrb. Radioakt. und Elektron. 5, 493 (1908) und 6, 69 (1909).

aktivität sind. Die Formel gilt bei allen Katalysatorkonzentrationen unbeeinflusst von der Natur und Konzentration des anwesenden Salzes, soweit dies bis jetzt untersucht worden ist und sich untersuchen lässt. Die Formel ist nicht nur gültig für die Esterverseifung, sondern wahrscheinlich auch für die Rohrzuckerinversion und andere nahe verwandte Reaktionen.

Damit ist erwiesen, dass die Theorie der katalytischen Aktivität des undissoziierten Moleküls nicht richtig ist. Die Salzmoleküle haben keine eigene Aktivität, sondern sie sind nur die Ursache der Aktivitätsänderung des Katalysators. In welcher Weise die Neutralsalze die Aktivität des Katalysators ändern, ist nicht sicher bekannt, aber die jetzt wahrscheinlichste Hypothese ist, dass die Wasserhüllen der Wasserstoffionen durch den Zusatz von Neutralsalzen verändert werden. Die Konzentration der Wasserstoffionen hält sich konstant, während ihre Aktivität geändert wird.

Nach dieser Auffassung sind aber die Hydratationszahlen keine bestimmte Zahlen, sondern die Ionen beherrschen alle Wassermoleküle, die in der Lösung sind. Die verschiedene Kraft, mit welcher verschiedene Ionen die Wassermoleküle an sich ziehen, bedingt die verschiedene Neutralsalzwirkung.

Stockholm, Nobelinstitut, März 1921.

Über Sole mit nichtkugeligen Teilchen.

Von

H. Zocher.

Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

(Mit 8 Abbildungen auf 2 Tafeln und 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 6. 21).

Zu den interessantesten kolloiden Lösungen gehören zweifelsohne die Vanadinpentoxydsole. Im Anschluss an die Beobachtung, dass in diesen Flüssigkeiten im auffallenden wie im durchfallenden Lichte beim Umrühren ausserordentlich starke Schlieren auftreten, die in Form hell seidenglänzender Wolken bzw. dunkler Schatten das völlig klare, beständige Sol durchziehen, entdeckten Diesselhorst, Freundlich und Leonhardt[1]) die dabei gleichzeitig auftretende Doppelbrechung und den Pleochroismus. Sie stellten fest, dass auch das magnetische Feld und der elektrische Strom die Anisotropie hervorbringen, und bewiesen, dass dieser ganze Komplex von Erscheinungen durch die Stäbchenform der Kolloidpartikeln zustande kommt. Bieten die Erscheinungen an und für sich viel Interessantes, so erschien eine eingehendere Untersuchung vor allem wegen der Aussicht zur Lösung von kolloid-chemischen Fragen allgemeiner Bedeutung wünschenswert. Wegen der starken Effekte, die durch Doppelbrechung zwischen gekreuzten Polarisatoren hervorgebracht werden, ist diese zweifelsohne am geeignetsten, weiter verfolgt zu werden, und sie sei im folgenden in erster Linie berücksichtigt.

Zunächst seien einige Beobachtungen über die Anordnung der Strömungsdoppelbrechung mitgeteilt, d. h. über die räumliche

[1]) Elster-Geitel-Festschrift, Braunschweig, 453—478 (1915).

Verteilung der Doppelbrechung in Flüssigkeiten mit verschieden bewegten Einzelteilen. Gleichzeitig sei eine einfache, empfindliche Methode angegeben zum Nachweis der optischen Anisotropie beim Strömen und zur Bestimmung ihres Charakters. In dem folgenden Abschnitt werden einige spezielle Beobachtungen, die für einzelne bekannte Sole kennzeichnend sind, mitgeteilt und einige neue Beispiele von Solen mit Strömungsdoppelbrechung mit ihren charakteristischen Eigenschaften angeführt. Ein weiterer Abschnitt befasst sich mit der Bildung und dem Wesen der Sole und führt ihre Alterung wenigstens zum Teil auf eine gerichtete Koagulation zurück, d. h. auf eine Koagulation, bei der die zusammentretenden Partikeln sich nicht regellos, sondern zu parallelfaserigen Bündeln vereinigen.

I. Über die räumliche Verteilung der Strömungsdoppelbrechung nach Richtung und Grösse.

Diesselhorst, Freundlich und Leonhardt stellten bereits das aus Symmetriegründen wahrscheinliche Zusammenfallen einer der Hauptschwingungsrichtungen des Lichtes mit der Richtung der Strömung fest. Die Versuche waren meist mit Solen von nicht sehr hohem Alter angestellt worden, bei denen eine vorhandene Doppelbrechung nach dem Aufhören der Strömung sehr rasch wieder verschwindet. Beruht, wie von den genannten Autoren festgestellt wurde, das Auftreten der Doppelbrechung auf der Gleichrichtung der stäbchenförmigen V_2O_5-Partikeln infolge ungleicher Geschwindigkeit benachbarter Flüssigkeitsschichten, so beruht das Verschwinden der Doppelbrechung auf einer Desorientierung infolge der Brownschen Molekularbewegung. Bei alten Solen sind die Teilchen gross, die Brownsche Molekularbewegung demgemäss sehr schwach geworden. Die Desorientierung tritt deshalb nur langsam ein, und die Doppelbrechung ist noch geraume Zeit nach Aufhören der Bewegung zu bemerken. Als sehr wesentlich spricht hierbei die Konzentration mit. Sei es, dass durch nachträgliche Verdünnung die Teilchengrösse abnimmt, sei es, dass die gegenseitige Hemmung in der Molekularbewegung geringer wird, jedenfalls begünstigt Verdünnung die Desorientierung. Die hier anzuführenden Versuche wurden grösstenteils mit einem auf das zehn- bis fünfzigfache verdünnten eineinhalb Jahre alten Sol mit ursprünglich 2 g V_2O_5 im Liter ausgeführt. Die so hergestellten Lösungen zeigen keine oder nur eine geringe Verzögerung des Verschwindens der Doppelbrechung gegen das Aufhören der Be-

wegung. Sie verhalten sich ganz wie die von den Entdeckern der Erscheinung benutzten Sole.

Als Andeutung über die räumliche Verteilung der Strömungsdoppelbrechung findet sich in der Elster-Geitel-Festschrift eine Bemerkung von Professor Giesel[1]), dass die Figuren, die man beim Schaukeln eines mit V_2O_5-Sol gefüllten parallelwandigen Glastroges um die Sehrichtung als Achse zwischen gekreuzten Nikols erhält, denen in rasch gekühlten Glasplatten ähneln. Dies ist dadurch zu erklären, dass die dabei auftretende Flüssigkeitsbewegung parallel der Gefässumrandung (die parallel zur Blickrichtung steht) erfolgt, die Hauptschwingungungsrichtungen des Lichtes also parallel und senkrecht zu diesen stehen müssen. In den rasch gekühlten Gläsern aber stehen die Spannungen senkrecht zur umrandenden Oberfläche, die Hauptschwingungsrichtungen des Lichtes also ebenfalls parallel und senkrecht zu ihr.

Es ist nun leicht, mit einem geringen Aufwand von Hilfsmitteln weitere Resultate zu gewinnen, und diese zu Methoden zur Untersuchung anderer Sole auf Strömungsdoppelbrechung und -pleochroismus sowie zur Bestimmung des positiven oder negativen Charakters derselben zu verwerten. Die von Diesselhorst, Freundlich und Leonhardt benutzte Anordnung bestand der Hauptsache nach aus zwei gekreuzten Nikols, zwischen denen das Sol untersucht wurde. Naturgemäss ist das Gesichtsfeld eines Nikol schen Prismas nicht gross genug, um gleichzeitig eine grössere Flüssigkeitsmasse zu beobachten. Wesentlich günstiger liegen die Verhältnisse bei Verwendung von Glasplattensätzen als Polarisatoren. Bei der ersten von mir benutzten Versuchsanordnung besteht der Polarisator aus etwa 6 horizontal aufeinanderliegenden Glasplatten (alte photographische Platten, Grösse etwa 12×18 cm) auf dunklem Hintergrunde. Die Platten legt man vor eine künstlich oder mit Tageslicht beleuchtete Fläche (Mattglasscheibe, Transparentpapier) derart, dass sie möglichst in ihrer ganzen Ausdehnung hell erscheinen, wenn man sie aus einer Entfernung von 40—50 cm unter einem Winkel von 33° gegen die Horizontale betrachtet (Fig. 1). Bei Benutzung künstlicher Lichtquellen kann man ein sehr helles, grosses Gesichtsfeld dadurch erhalten, dass man eine Linse von etwa 10 cm Durchmesser verwendet, die auf dem Analysator ein reelles Bild des an einem Plattensatze unter 33° gespiegelten Bildes der Lichtquelle entwirft. Wiederholte Spiegelung macht die Polarisation

[1]) S. 455.

vollständiger, schwächt das Licht aber schliesslich stark. Zweifache Spiegelung dürfte für alle Zwecke ausreichen, meist genügt eine einfache. Auch kann man als Polarisator ein Nikolsches Prisma verwenden, auf dem man ein reelles Bild der Lichtquelle entwirft, von dem wiederum das Bild auf dem Analysator entworfen wird. Die dabei mögliche starke Erwärmung kann aber der Kittung des Polarisator-Nikols gefährlich werden. Als Analysator dient am besten ein Nikol.

Zur Vereinfachung der Beschreibung sei im folgenden der horizontal liegende Plattenpolarisator vorausgesetzt. Bringt man ein V_2O_5-Sol der erwähnten Art in einen Trog mit parallelen Glaswänden (der in diesem Falle verwendete hatte die Dimensionen $7 \times 9 \times 0{\cdot}6$ cm)

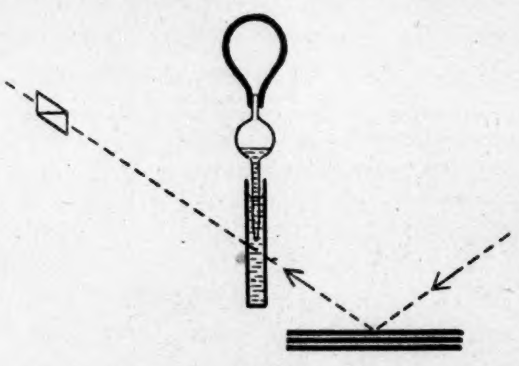


Fig. 1.

zwischen Polarisator und den auf Dunkelstellung gedrehten Analysator, so erhält man beim Umrühren die schon bekannte unregelmässig durcheinander wirbelnde, intensive Aufhellung. Ist das Sol sehr verdünnt, und somit schwach gefärbt, so erhält man ziemlich rein die Interferenzfarben bis Blaugrau erster Ordnung. Bei Verwendung konzentrierterer Sole erhält man zwar leicht die Farben höherer Ordnung (bis etwa zum Rot zweiter Ordnung), doch sind diese immer stärker durch die Eigenfarbe der Vanadinsäure verändert. Blaue Farbtöne treten gar nicht mehr auf, nur rot bis gelbe und dunkelgrüne. Grössere Flächen kann man leicht während längerer Zeit einheitlich aufhellend machen, indem man neues Sol aus einer Pipette [vgl. Fig. 1[1])] unter 45° gegen die Horizontale einströmen lässt. Schaltet man bei der Betrachtung der verdünnteren Sole ein Gipsplättchen vom Rot erster Ordnung hinter dem Analysator (in der Richtung nach dem Polarisator

---

[1]) Die Umbiegung der Pipette unter 45° ist in der Profilzeichnung nicht zu sehen.

zu) in der Art ein, dass der auf der Fassung angegebene Pfeil (elektrischer Vektor des stärker gebrochenen Strahles) von rechts oben nach links unten verläuft, so erscheinen die vorher dunklen Teile des Gesichtsfeldes rot[1]). Die von rechts oben nach links unten strömenden Flüssigkeitsteile erscheinen grün, erhöhen also die Interferenzfarbe. Die von links oben nach rechts unten strömende Flüssigkeit erscheint gelb, erniedrigt also die Interferenzfarbe. Die Strömmungslinien sind demnach optisch positiv. (Optisch positiv sind Strömungslinien, in denen der Lichtstrahl mit parallel zu ihnen schwingendem elektrischen Vektor (der ausserordentliche Strahl) stärker gebrochen wird als der mit senkrecht zu ihnen schwingendem). Der Einfachheit halber seien die Strömungslinien als optisch einachsig angesehen. Dies wird tatsächlich nur selten der Fall sein, weil das Geschwindigkeitsgefälle meist nicht in allen Ebenen das gleiche ist. Immerhin wird man in den meisten Fällen mit dieser vereinfachenden Annahme auskommen.

Die Figur, die man bei langsamem Ausfliessen des Sols aus der Pipette in den Trog erhält, ist abhängig von der Stellung der Pipettenmündung innerhalb der Küvette. Je weiter die Ausflussöffnung von Küvettenwand und -boden entfernt ist, desto deutlicher ist die Tendenz zur Bildung zweier dunkler Linien zu erkennen, die wie zwei asymmetrische Hyperbeläste einander gegenüberstehen und den Flüssigkeitsstrahl umhüllen. Gibt der Teil zwischen diesen beiden Kurven mit dem Gips Rot I Gelb als Interferenzfarbe, so erscheinen die Flächen an den konkaven Seiten blau. Die Flüssigkeit wird also dort nach

1) Das Gipsplättchen vom Rot erster Ordnung hat eine derartige Dicke, dass der in der einen Richtung (parallel dem Pfeil) schwingende Strahl gegen den senkrecht zu ihm schwingenden für die hellste Farbe des Spektrums (grüngelb) gerade um eine ganze Wellenlänge verzögert wird, so dass für diese Farbe die Platte zwischen gekreuzten Nikols dunkel erscheint. Die übrigen Farben zusammen ergeben ein dunkles Violettrot. Wird die Doppelbrechung noch etwas verstärkt durch eine schwache hinzutretende Doppelbrechung (etwa die des Sols), so wird die Auslöschung für die langwelligen orange bis roten Strahlen vollständig. Die übrigen Farben ergeben zusammen blau bis grün. Wird aber die Doppelbrechung dadurch vermindert, dass in einer gegen die Gipsplatte gekreuzten doppelbrechenden Schicht wieder der senkrecht zum Pfeil schwingende Strahl gegen den anderen verzögert wird, so beträgt die Verzögerung nur für die kurzwelligen blauen und violetten Strahlen eine ganze Wellenlänge und nur diese werden völlig ausgelöscht. Die übrigen Strahlenarten ergeben zusammen orange bis gelbe Interferenzfarben. In genau der gleichen Weise kann man parallele Polarisatoren und ein Glimmerplättchen mit einer Verzögerung von $\frac{1}{2}\lambda$ verwenden. Nur sind die Farbenunterschiede etwas anders. Über die Bestimmung des Charakters der Doppelbrechung vgl. G. Linck, Grundriss der Kristallographie. 3. Aufl., Jena 1913. S. 222.

der Spitze der Pipette hin angesaugt. Die Fig. 1 der Tafel I gibt die Photographie eines beim Ausströmen in grösserer Nähe von Wand und Boden der Küvette erhaltenen Bildes wieder. Die Schwingungsrichtung des vom Polarisator kommenden Lichtes war ebenso wie bei den folgenden Aufnahmen horizontal.

Besonders interessant ist, dass vor jedem neu einsetzenden Flüssigkeitsstrahl, den man aus der Pipette austreten lässt, eine kleine Wolke vorauseilt, die die Additionsfarbe zeigt, wenn der Strahl die Subtraktionsfarbe zeigt und umgekehrt. Vor einem gelben Strahl ist sie also grün. Es könnte sich dabei um Wirbelringe handeln, in denen die V_2O_5-Teilchen in der Wirbelebene liegen müssten, die auf der Fortpflanzungsrichtung senkrecht steht. Möglicherweise erfolgt auch an der Spitze des Strahles eine Umbiegung. Eine glockenförmige Schliere umgibt die Spitze, wie es häufig beim Herabsinken konzentrierter Farbstofflösungen in Wasser zu beobachten ist. Stehen die Kolloidpartikeln parallel dieser Glockenschliere, so müssen sie in deren Mitte senkrecht, an den Rändern parallel zu dem Flüssigkeitsstrahl stehen. Wahrscheinlich steht diese Erscheinung damit im Zusammenhange, dass sich bei sehr langsamem Ausströmen in den Flüssigkeitsstrahl ein spitzer dunkler Keil einschiebt, dessen hintere Teile mit dem Gips Rot I grün erscheinen, wenn der Flüssigkeitsstrahl selbst gelbe Farbe zeigt. Vor allem bei etwas zäheren Solen kann man durch ganz langsames Ausfliessenlassen leicht ein in sechs Sektoren geteiltes Feld erhalten, von denen je drei Additions- und drei Subtraktionsfarben zeigen.

Lässt man durch einen an der Pipette befestigten Gummiball wieder Sol aufsaugen, so erscheint zwischen gekreuzten Polarisatoren ein dunkles Kreuz auf hellem Grunde. Seine Arme stehen horizontal und vertikal, der Schnittpunkt liegt an der Einflussöffnung der Pipette. Fig. 2 der Tafel I gibt eine Photographie der Erscheinung wieder. Die Pipettenspitze steht unter 45° zur Horizontalen. Es handelt sich hier um ein Analogon des in Sphärolithen zwischen gekreuzten Polarisatoren häufig beobachteten Kreuzes. Die radialstrahlig angeordneten Strömungslinien stehen hier an Stelle der radialstrahlig zusammengelagerten Kristalle. Interessant ist, dass die horizontalen Kreuzarme aussen nach abwärts gebogen sind, was auf eine Störung der angedeuteten Strömung durch die Gefässwandung zurückzuführen ist. Schaltet man einen Gips vom Rot erster Ordnung wieder in der angegebenen Weise ein, so erscheinen der rechte obere und der linke untere Quadrant grün, der linke obere und der rechte untere dagegen gelb (Fig. 3, Tafel I, mit Benzopurpurinfilter aufgenommen, wodurch

die grünen Quadranten dunkel erschienen). Dieses Verhalten ist analog dem des Achsenbildes eines optisch positiven einachsigen Kristalles im konvergenten Licht zwischen gekreuzten Polarisatoren.

Entfernt man Gips und Analysator, so erscheinen der rechte und der linke Quadrant gegenüber dem oberen und dem unteren als wesentlich dunkler und rötlicher gefärbte Büschel (Fig. 4, Tafel I, mit Blaufilter — Methylgrün in konzentrierter $CuSO_4$-Lösung — aufgenommen). Diese Erscheinung beruht auf dem Pleochroismus der Strömungslinien[1]. Daraus, dass die horizontal fliessende Flüssigkeit im horizontal schwingenden Lichte am dunkelsten erscheint, folgt, dass der parallel zur Strömungsrichtung schwingende Strahl (der ausserordentliche) am stärksten absorbiert wird. Demnach sind die Strömungslinien als pleochroitisch positiv zu bezeichnen. Dass es sich nicht nur um einen Helligkeits-, sondern auch um einen Färbungsunterschied handelt, wurde von Diesselhorst, Freundlich und Leonhardt spektroskopisch nachgewiesen. Auch durch Anwendung geeigneter Lichtfilter kann man sich leicht davon überzeugen. So habe ich durch ein zusammengesetztes blaues Filter die Absorptionsbüschel braunrot auf blaugrünem Grunde erhalten. Bei pleochroitisch negativen Strömungslinien würden die Absorptionsbüschel vertikal stehen. Die Erscheinung ist die gleiche, wie sie von Diesselhorst und Freundlich[2] mit dem Apparate zur Beobachtung strömenden Vanadin-Pentoxydsoles im konvergenten Licht wahrgenommen wurde.

Bei stark pleochroitischen Solen (z. B. den später eingehender zu behandelnden Anilinblausolen) beobachtet man beim Drehen des Analysators eine Spaltung des Kreuzes in zwei hyperbelartige Äste, wie es Dessau[3] an radialsymmetrischen Kundtschen Spiegeln beobachtete. Genauer gesagt ähneln die dunklen Kurven nicht Hyperbelästen, sondern den geschlossenen Einzelkurven von Lemniskaten. Je weiter man dreht, desto kleiner sind die eingeschlossenen Flächenstücke. Schliesslich sind nur noch zwei dunkle Flecke zu sehen. Diese liegen bei dichroitisch positiven Solen im rechten oberen und im linken unteren Quadranten, wenn man den Analysator im Uhrzeigersinne gedreht hat[4].

---

[1] Sie entspricht den Absorptionsbüscheln pleochroitisch positiver einachsiger Kristalle im einfach polarisierten konvergenten Licht (vgl. Th. Liebisch, Grundriss der physikalischen Kristallographie, S. 342).

[2] Physik. Zeitschr. XVI, 421 (1915).

[3] Ann. d. Physik **29**, 353 (1886).

[4] Die vollständige Erklärung der Erscheinung findet sich bei H. Rumpelt, Über Doppelbrechung in Metallschichten, Inauguraldissertation, Leipzig 1908.

In dieser Stellung geht nämlich durch den Analysator nur das stark absorbierte radial schwingende (ausserordentliche) Licht von diesen Teilen des Gesichtsfeldes hindurch.

Die Analogie der beim Aufsaugen im parallelen Licht erhaltenen Erscheinungen mit dem Achsenbilde optisch einachsig positiver Kristalle im konvergenten Licht zeigt sich auch im natürlichen Licht. Man sieht bei Weglassung der Polarisatoren beim Aufsaugen des Sols in die Pipette an der Einflussöffnung einen hellen Fleck auf dunklem Grunde. In unmittelbarer Nähe der Pipettenspitze stehen nämlich die Strömungslinien mehr oder minder völlig parallel der Lichtrichtung. Die Flüssigkeit lässt dort die ganze einfallende Lichtmenge als wenig absorbiertes ordentliches Licht hindurchgehen. Weiter aussen stehen die Strömungslinien senkrecht zur Blickrichtung, und die Hälfte des natürlichen Lichtes wird als ordentliches Licht durchgelassen, die andere Hälfte als ausserordentliches stark absorbiert. Bei sehr stark pleochroitischen Lösungen tritt noch eine weitere Erscheinung hinzu. Der innere helle Fleck ist umgeben von einem kreisförmigen Hof, der dunkler als die weitere Umgebung erscheint. In den äussersten Partien nämlich ist die Strömung und mithin die Gleichrichtung der Teilchen so gering, dass wieder ein erheblicher Prozentsatz der Stäbchen senkrecht zu den nach der Pipettenmündung führenden Strömungslinien steht und demzufolge nur wenig absorbiertes ordentliches Licht hindurchlässt. Diese Überlegung erklärt gleichzeitig das Auftreten der dunklen Schlieren beim Rühren im natürlichen Lichte (S. 293). Besonders stark ist diese Erscheinung bei den später eingehender zu besprechenden blauen Benzopurpurinsolen. Da diese negativ pleochroitisch sind, ist das beim Aufsaugen erhaltene Bild natürlich umgekehrt. Es erscheint an der Pipettenspitze ein dunkler Fleck, umgeben von einem Hof, der heller als seine Umgebung ist.

Diejenige Strömungsform, die wohl am leichtesten stationär zu erhalten ist, ist die Wirbelbewegung. Am einfachsten kann man sie durch Umschwenken der Flüssigkeit in einem vertikal stehenden Zylinder erzeugen. Zur Beobachtung dienen die gleichen Polarisationsvorrichtungen wie oben, nur mit vertikaler Blickrichtung. Ein mit der Vertikalen einen Winkel von 33° bildender Plattensatz empfängt sein Licht von einem zweiten und reflektiert es senkrecht nach oben zum Analysatornikol (Fig. 2). Der Zylinder muss natürlich einen spannungsfreien, ebenen Boden besitzen. Durch kräftiges Umschwenken versetzt man das Sol in rotierende Bewegung und hält dann den Zylinder ruhig unter den auf Dunkelstellung gedrehten Analysator. Nachdem

die zuerst vorhanden gewesenen Unregelmässigkeiten der Bewegung verschwunden sind, stellt sich immer schärfer ein unveränderliches Bild ein, das ein Gegenstück zu dem beim Aufsaugen beobachteten ist. Es ähnelt dem Achsenbild eines einachsigen Kristalls im konvergenten Licht zwischen gekreuzten Polarisatoren noch mehr. Die Strömungslinien sind hier annähernd konzentrische Kreise, die Kolloidstäbchen stehen ungefähr senkrecht zu den Radien. Die Struktur gleicht der konzentrisch-schaliger Sphärolithe. Demzufolge sieht man wiederum ein dunkles Kreuz auf hellem Grunde (Fig. 5, Tafel I). Das für die Stärke der Doppelbrechung massgebende Geschwindigkeitsgefälle nimmt nach dem Rand hin stark zu, dementsprechend auch die Höhe der Interferenzfarbe, die bei dicken Schichten (etwa 20 cm) stark doppelbrechender Sole im stationären Zustande bis etwa zur fünften Ordnung geht. Demzufolge gesellen sich zu dem dunklen Kreuze bis zu 4 konzentrische dunkle Ringe, die mehr oder minder lebhaft farbig gesäumt sind. In dem Masse, wie die gesamte Doppelbrechung abnimmt, erweitern sich die Ringe, und einer nach dem anderen verschwindet am äusseren Rande. Der Durchmesser des verwendeten Zylinders betrug 3 cm. Die dunklen Schichten sind also sehr schmal, und es ist sorgfältiges Zentrieren und Justieren notwendig, um diese Ringe gut zu sehen. Schaltet man den Gips vom Rot erster Ordnung wieder in der oben angegebenen Weise ein, so erscheinen bei nicht zu starker Doppelbrechung der rechte obere und der linke untere Quadrant gelb, der linke obere und der rechte untere grün. Das Verhalten ist also analog dem der Achsenbilder optisch einachsig negativer Kristalle. Auch an dem Auseinanderweichen und der Verbreiterung dieser grünen Flecken ist die allmähliche Abnahme der Doppelbrechung zu erkennen. Zwischen parallelen Polarisatoren sieht man bei nicht zu starker Doppelbrechung in den 4 Quadranten je einen dunklen Fleck, der nach innen rot, nach aussen grün erscheint. Er steht an den Stellen, wo die Doppelbrechung eine halbe Wellenlänge des Lichtes beträgt. Nach innen ist die Doppelbrechung schwächer,

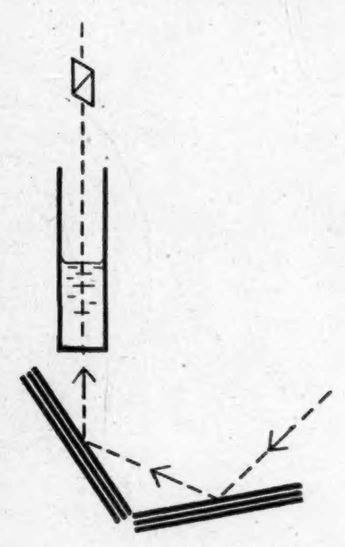


Fig. 2.

die Auslöschung ist nur für die kurzen Wellenlängen vollständig, jedoch nicht für die langwelligen roten Strahlen. Nach aussen ist sie für diese vollständig, für die kurzwelligen grünen Strahlen nicht mehr. Entfernt man den Analysator, so sind wieder abwechselnd helle und dunkle Quadranten zu sehen, die „Absorptionsbüschel“ stehen aber diesmal senkrecht zur Schwingungsrichtung. Das Verhalten ist analog dem pleochroitisch einachsig negativer Kristalle im konvergenten einfach polarisierten Lichte.

Besonders interessant und abweichend von dem Achsenbilde einachsiger Kristalle ist, dass die Arme des dunklen Kreuzes nicht mit den Schwingungsrichtungen der Polarisatoren übereinstimmen. Hat

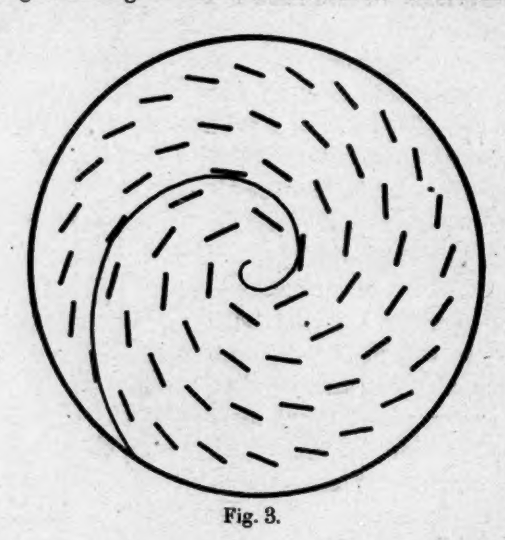


Fig. 3.

man das Sol in eine Rotation nach rechts versetzt (von oben gesehen im Uhrzeigersinne), so ist das Kreuz gegen die Polarisationsrichtungen um etwa 22° nach links verdreht (Fig. 5, Tafel I). Rotiert das Sol nach links, so ist das Kreuz um den gleichen Betrag nach rechts verdreht (Fig. 6, Tafel I). Die V_2O_5-Stäbchen sind also nicht zu konzentrischen Kreisen angeordnet, sondern zu Spiralen[1]), im ersten Falle zu links gewundenen (vgl. die schematische Fig. 3), im zweiten Falle zu

[1]) Nimmt man an, dass die Kreuzarme, wie es ja den Anschein hat, völlig gerade sind, so ergibt sich für die Spirale als Beziehung zwischen Radiusvektor (ϱ) und Azimut (φ) $\frac{d\varrho}{\varrho\, d\varphi} = \operatorname{cotg} \alpha$ und $\varrho = e^{\operatorname{cotg}. \alpha \cdot \varphi}$. α ist $= 22°$. Es handelt sich also um die gewöhnliche logarithmische Spirale.

Tafel I.

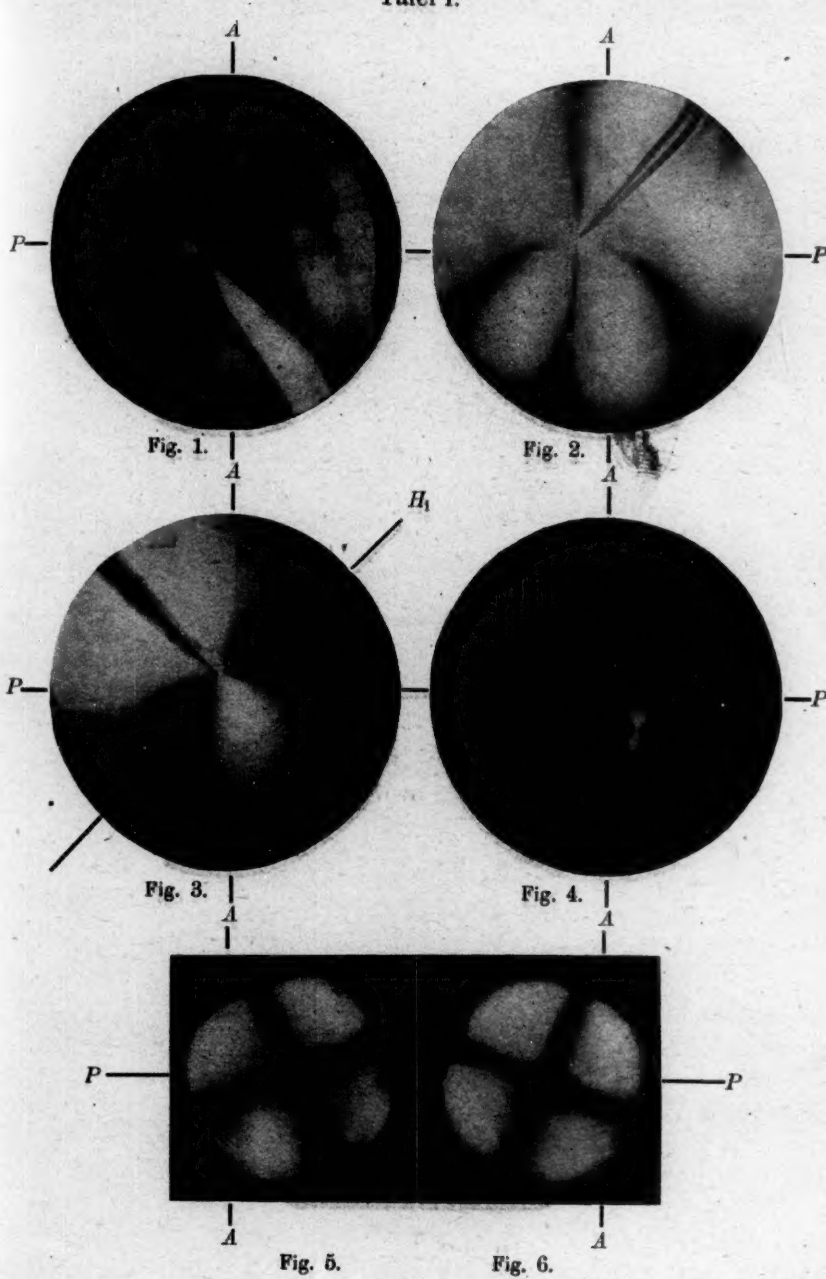


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.

Tafel II.

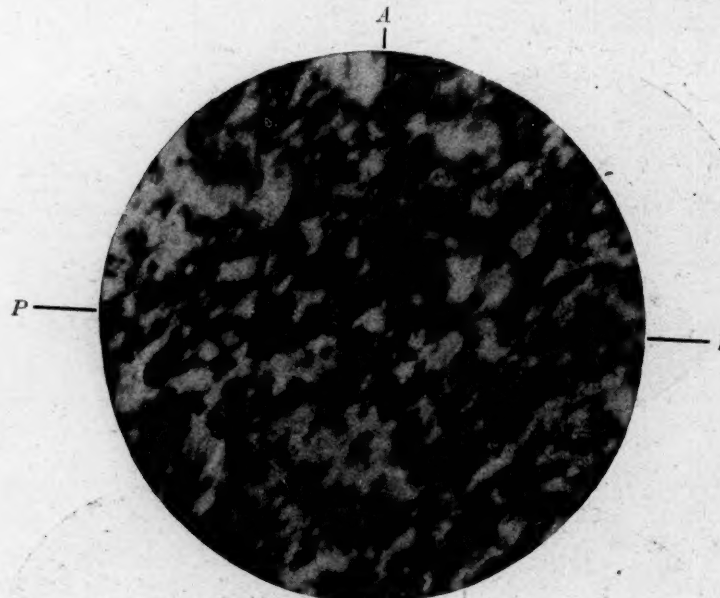


Fig. 7.

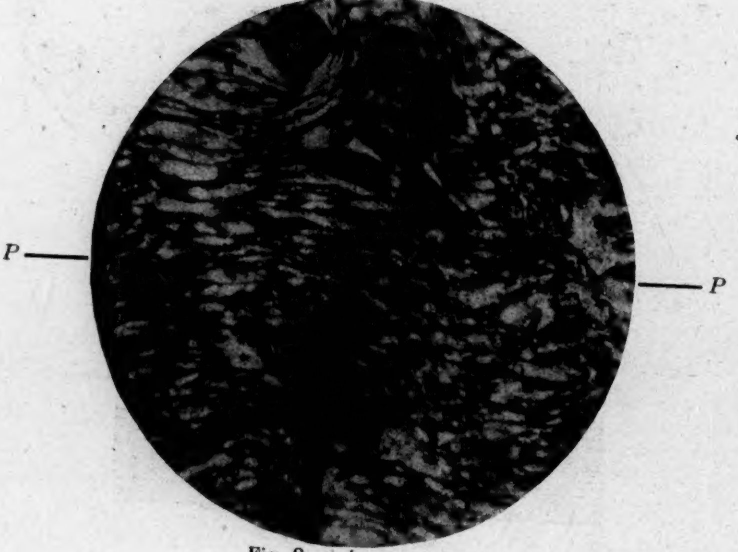


Fig. 8.

rechts gewundenen. Die Strömungslinien fallen hier also nicht mit einer der Hauptschwingungsrichtungen zusammen. Der Winkel zwischen den Kreuzarmen und den Polarisationsrichtungen ist gleich dem Winkel zwischen der Teilchenachse und der Tangente an den Kreis, der durch das Teilchen um das Zentrum gelegt ist. Er scheint mit dem Abstand von der Zylinderwand nicht stark zu variieren, wie die kaum merkliche Krümmung der Kreuzarme beweist. Nur am Rande scheint der Winkel etwas anders zu sein. Wahrscheinlich ist das Geschwindigkeitsgefälle und die Teilchenlänge für die Winkelgrösse massgebend. Mit der Konzentration, dem Gefässradius und der Rotationsgeschwindigkeit variiert er nicht wesentlich. Nur bei Solen, in denen die Doppelbrechung nicht sofort nach Aufhören der Bewegung verschwindet, findet eine langsame Verkleinerung des Winkels statt. Nach einiger Zeit stimmen die Kreuzarme völlig mit den Polarisationsrichtungen überein. Wahrscheinlich rührt dieses Kreuz von der dauernden Doppelbrechung der miteinander im Zusammenhang stehenden V_2O_5-Partikeln her, wohingegen das verdrehte Kreuz durch die Doppelbrechung der sich unabhängig voneinander bewegenden Teilchen erzeugt wird. Durch Superposition beider kommen die Zwischenstellungen zustande.

Bei den soeben beschriebenen Versuchen wurden nur Zustände beobachtet, bei denen ein einmal rotierendes Sol allmählich zum Stillstand kommt. In solchen Fällen ist natürlich die Winkelgeschwindigkeit innen grösser als aussen. Man kann aber auch Zustände beobachten, bei denen die äusseren Schichten eine grössere Winkelgeschwindigkeit besitzen als die inneren. Versetzt man nämlich den Glaszylinder in möglichst gleichmässige Rotation um die vertikale Längsachse und hält ihn nach 1—2 Umdrehungen wieder an, so tritt in dem Sol zuerst eine Aufhellung am Rande ein, die sich mit mässiger Geschwindigkeit in das Innere fortpflanzt. Das geschieht so langsam, dass die nunmehr zu beschreibende Erscheinung fast völlig nach der Arretierung des Zylinders zu beobachten ist. Der innere von Doppelbrechung freie dunkle Raum erscheint fast quadratisch umgrenzt. In der durch Doppelbrechung aufgehellten Zone erkennt man die äusseren Teile eines dunklen Kreuzes. Hat man den Zylinder nach rechts gedreht, so ist dieses dunkle Kreuz gegen die Polarisationsrichtungen ebenfalls nach rechts verdreht. Es steht so wie in den oben beschriebenen Versuchen, wenn die Flüssigkeit in dem ruhenden Zylinder nach links rotierte, d. h. wenn die inneren Flüssigkeitsteile eine raschere Linksrotation hatten. Hier haben die inneren Teile eine langsamere Rechtsrotation. In einem bestimmten Momente während

des Arretierens hatten der Zylinder und die angrenzenden Flüssigkeitsschichten keine Bewegung gegeneinander, ein Zustand, der sich auch nach innen fortpflanzt. Dort, wo benachbarte Schichten gleiche Winkelgeschwindigkeit besitzen, erscheint die Flüssigkeit dunkel. Schliesslich besitzen die inneren Schichten eine raschere Rechtsrotation. Das dunkle Kreuz muss im umgekehrten Sinne verdreht sein wie zuvor. Bei verdünnten Solen sieht man beide Kreuzstellungen gleichzeitig nebeneinander. Im Falle einer Rechtsrotation des Zylinders schliessen sich an das innere, nach rechts verdrehte Kreuz nach aussen hin nach links verdrehte Kreuzarme an. Die ganze Figur ist eine vierfache Linksspirale, ähnlich den vierfachen Aïryschen Spiralen bei Kombinationen rechts- und linksdrehender einachsiger Kristalle im konvergenten Licht[1]). Zu dem beschriebenen Vorgange spiegelbildlich verläuft die Erscheinung, wenn man den Zylinder statt nach rechts nach links herumgedreht hat. Bei konzentrierteren Lösungen erfolgt nicht nur die Aufhellung der Quadranten, sondern auch die dunklen Ringe der Doppelbrechung höherer Ordnung eilen als konzentrische Kreise nach der Mitte zu, erweitern sich wieder und verschwinden am Rande. Dann dreht sich das Kreuz in die andere Lage, die dunklen Ringe laufen vom Rande aus wieder nach der Mitte zu, um endlich wieder langsam nach aussen zu verschwinden.

Benutzt man anstelle eines Zylinders mit kreisförmigem Querschnitt einen elliptischen Zylinder, so ähnelt die zwischen gekreuzten Polarisatoren erhaltene Figur dem Achsenbilde schwach zweiachsig doppelbrechender Kristalle. Das dunkle Kreuz zerfällt in zwei dunkle Hyperbeläste. Ähnliches kann man bei ungleichmässiger Bewegung im Kreiszylinder beobachten.

Die Tatsache, dass bei einer Rechtsrotation des Sols das Wirbelsphärolithkreuz gegen die Polarisationsrichtungen sowohl nach links als auch nach rechts verdreht sein kann, je nachdem die Winkelgeschwindigkeit von aussen nach innen zunimmt oder abnimmt, beweist, dass nicht der Sinn der Rotation, sondern das Gefälle der Rotationsgeschwindigkeit für die Verdrehung der Kolloidpartikel gegen die Strömungsrichtung massgebend ist. Es ist also prinzipiell auch möglich, dass bei einer geradlinigen Strömung eine solche Verdrehung vorkommt. Denken wir uns z. B. mit einer Kolloidpartikel in einer geradlinig bewegten Flüssigkeit schwimmend: Wäre die Geschwindigkeit in allen Schichten der Flüssigkeit nach Grösse und Richtung gleich, so würde das Teilchen seine Brownsche Molekularbewegung ausführen

[1]) Vgl. Th. Liebisch, Grundriss der physikalischen Kristallographie, S. 348.

wie in einer nicht bewegten Flüssigkeit. Damit das Teilchen eine Richtung erfährt — wie sie zum Auftreten einer Doppelbrechung notwendig ist — muss es mit seinen verschiedenen Enden in verschieden rasch fliessenden Flüssigkeitsschichten stecken, so dass es von der rascher bewegten an seinem vorderen Ende mitgenommen, von der langsamer bewegten an seinem hinteren Ende zurückgehalten wird. Nehmen wir nun weiter an, dass die rechts (man denke sich immer noch mit dem Teilchen schwimmend!) des Teilchens befindlichen Schichten rascher fliessen als die links davon befindlichen. Erfährt nun das Teilchen durch Molekülstösse eine Ablenkung aus seiner Ruhelage im Sinne einer Rechtsrotation, so wird es infolge des Geschwindigkeitsgefälles der Flüssigkeit wieder zurückgedreht. Erfährt es dagegen eine Ablenkung im Sinne einer Linksrotation, so wird es durch die Flüssigkeitsbewegung im gleichen Sinne weitergedreht. Die Ruhelage ist sozusagen nach rechts stabil, nach links labil. Die Mittellage des bei Ablenkungen nach rechts zurückgelegten Weges ist gegen die Strömungsrichtung nach rechts verdreht. Die bei Linksrotationen hervorgebrachten Doppelbrechungen heben sich ganz oder teilweise auf. Es muss somit insgesamt eine Abweichung im Sinne einer Rechtsrotation zu beobachten sein. Tatsächlich lässt sich eine derartige Abweichung auch nachweisen, wenn man V_2O_5-Sol durch eine flache Pipette mit parallelen ebenen Wänden, wie sie Diesselhorst, Freundlich und Leonhardt[1]) benutzten, hindurchströmen lässt. Sie tritt aber nur ganz am Rande auf, während nach der Mitte zu die Doppelbrechung keine Ablenkung von der Strömungsrichtung zeigt. Sie entsteht dort wahrscheinlich nicht unter dem Einfluss der Seitenwände, sondern unter dem Einfluss der Vorder- und der Rückwand der Pipette.

Als Methode zur Prüfung schlierender Flüssigkeiten auf Doppelbrechung hat sich am besten die Untersuchung der Wirbel im vertikalen Zylinder bewährt. Sie sei im folgenden kurz als „Wirbelmethode“ bezeichnet. Bei stark getrübten Solen tut man zur Vermeidung störenden Nebenlichtes gut, den Zylinder mit einer Hülse aus schwarzem Papier zu umgeben. Auch gestattet der Gips vom Rot erster Ordnung eine durch Depolarisation entstandene Aufhellung von einer durch Doppelbrechung entstandenen zu unterscheiden. Dabei ist es auch leicht, den Charakter der Doppelbrechung zu bestimmen[2]). Der Nach-

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Vgl. S. 297. Bei sehr schwach doppelbrechenden Solen tut man gut, den Gips nicht unter 45°, sondern nur wenig gegen die Polarisationsebenen verdreht einzuschalten. Eigenfärbung des Sols und anormale Dispersion der Doppelbrechung verändern die Wirkung des Gips Rot I und müssen berücksichtigt werden.

weis des Pleochroismus und die Bestimmung seines Charakters kann durch den gleichen Versuch erfolgen. Leichter gelingt dies jedoch nach meinen Erfahrungen mit dem Aufsaugeversuch in der Küvette. Doch muss man hierbei sehr darauf achten, dass man sich nicht durch die Wirkungen störenden Nebenlichtes irreführen lässt. Bei stark schlierenden Solen kann man nämlich bereits im natürlichen Lichte an dem System radialstrahlig gerichteter Strömungslinien die gleichen hellen und dunklen Sektoren sehen wie auf radialstrahlig gerieften Metallplatten. Diese sind sozusagen reziprok zu den hellen und dunklen Sektoren, die wir auf gedrehten, in konzentrischen Kreisen gerieften Metallplatten, wie z. B. auf den Perpendikelscheiben der Pendeluhren, zu sehen gewohnt sind.

Die Verwendung der oben angegebenen Polarisationsvorrichtungen mit grossem Gesichtsfeld gestattet allgemein, doppelbrechende Sole zur Untersuchung von Strömungsformen zu benutzen, wie sie bereits von Diesselhorst und Freundlich[1]) vorgeschlagen worden war. In bezug auf Deutlichkeit und Gleichmässigkeit unterscheidet sich ein derartiges Verfahren zur Sichtbarmachung von Strömungen sicherlich vorteilhaft von allen anderen. Wegen der erwähnten möglichen Abweichungen der Teilchenrichtung von der Strömungsrichtung ist eine Identifizierung der Doppelbrechungslinien mit den Strömungslinien natürlich nicht ohne weiteres möglich.

Die Konfiguration der Doppelbrechung in bewegten Solen bei den obigen Versuchen erinnert oft stark an die Anordnung in den Gebilden, die O. Lehmann in den von ihm untersuchten anisotropen Flüssigkeiten beobachtet hat. Da eine Parallelrichtung der anisotropen Flüssigkeitsteile hier ebenfalls durch Strömung erfolgen kann (erzwungene Homöotropie nach Lehmann), darf man wohl vermuten, dass manche dieser Erscheinungen vom gleichen Standpunkte zu betrachten ist. Z. B. sind die Sphärolithstrukturen, die O. Lehmann bei dem *P*-Azoxybenzoesäureäthylester[2]) beobachtet hat, und die nach seiner Angabe vermutlich durch Strömung zustande kommen, leicht als radialstrahlige Strömungssphärolithe zu deuten.

Zum Schluss dieses Abschnittes sei noch eine Übersicht über die quantitativen Verhältnisse, die an dem Effekt der Strömungsdoppelbrechung zu untersuchen sind, und über die sie bestimmenden Faktoren gegeben. An einem gegebenen Sol ist die Doppelbrechung eine Funk-

[1]) Zeitschr. f. Flugtechnik u. Motorluftschiffahrt 7, 12 (1916).

[2]) Flüssige Kristalle, Leipzig 1904, S. 40.

tion des sie erzeugenden Geschwindigkeitsgefälles. Wegen der Schwierigkeit, ein definiertes Geschwindigkeitsgefälle herzustellen, dürfte die Aufklärung dieser Beziehung nicht leicht gelingen. Einfacher wird es sein, verschiedene Sole bei gleicher Beeinflussung zu untersuchen. Die Stärke der auftretenden Doppelbrechung wächst ausser mit der Konzentration mit wachsenden Dimensionen und mit abnehmender Brownscher Molekularbewegung der Kolloidpartikel. Die Zunahme der bei gleicher Beeinflussung erhaltenen Doppelbrechung des gleichen Sols im Laufe der Zeit wird also einen Schluss zulassen auf den Verlauf der Dimensionszunahme. Nach Vorschlag von Prof. H. Freundlich soll diese Zunahme der Doppelbrechung im Magnetfelde verfolgt werden, um hiermit Aufschluss über die Natur des Wachstumsvorganges zu gewinnen. Die Abhängigkeit dieser Dimensionszunahme von der Konzentration, der Temperatur, der Gegenwart von Fremdsubstanzen usw. dürfte manches für die Kolloidchemie Interessante bieten. Die Abnahme einer künstlich erzeugten Doppelbrechung im Laufe der Zeit erfolgt unter dem Einflusse der Brownschen Molekularbewegung. Es steht zu hoffen, dass man aus ersterer etwas über den rotatorischen Anteil der letzteren erfahren wird.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass die magnetische und die elektrische Doppelbrechung es ermöglichen, den Verlauf der magnetischen bzw. elektrischen Kraftlinien nach Richtung und Dichte direkt sichtbar zu machen. Stellt man z. B. in einem V_2O_5-Sol zwei Elektroden im parallelwandigen Glastrog einander in einem Abstande von 3 cm horizontal gegenüber und verbindet sie mit den Polen einer Wechselstromquelle von 220 Volt, so erhält man zwischen gekreuzten Polarisatoren eine dunkle Linie, die die Elektroden verbindet und eine zweite, die in der Mitte auf der ersten senkrecht steht. Die Untersuchung mit dem Gips Rot I zeigt, dass die V_2O_5-Partikeln in dem rechten oberen und linken unteren hellen Quadranten von links oben nach rechts unten, in den beiden anderen Quadranten senkrecht dazu stehen. Sie stellen sich also parallel den Kraftlinien (bzw. Stromlinien).

II. Für einzelne Sole charakteristische Beobachtungen. Weitere Beispiele für Sole mit Strömungsdoppelbrechung.

Zu Beginn des vorigen Abschnitts war bereits gesagt worden, dass die Doppelbrechung konzentrierter alter V_2O_5-Sole die Strömung wesentlich überdauert. Bei den höchst konzentrierten alten Solen ist die optische Anisotropie überhaupt dauernd. Natürlich ist nicht die ganze

Masse einheitlich doppelbrechend, sondern ähnlich wie bei den Lehmannschen kristallinischen Flüssigkeiten ist die Aufhellung zwischen gekreuzten Nikols fleckenweise. Die Auslöschung ist undulös, d. h. die verschieden auslöschenden Partien sind nicht scharf gegeneinander abgegrenzt, so dass beim Drehen des Präparates dunkle Schatten durch das Gesichtsfeld hindurchwandern. Fig. 7, Tafel II zeigt das Bild eines $1^1/_2$ Jahre alten Soles, das 9·6 g V_2O_5 im Liter enthält, in dünner Schicht zwischen gekreuzten Nikols bei 36-facher Vergrösserung. Durch wiederholtes Hin- und Herschieben des Deckglases auf dem Objektträger gelingt es leicht, eine grössere Zahl einheitlich auslöschender Partien gleichzurichten, eine Erscheinung, die bei den kristallinischen Flüssigkeiten, wie bereits erwähnt, als erzwungene Homöotropie bezeichnet wird. Mit dem Gips Rot I kann man nun leicht den Charakter der Doppelbrechung bestimmen. Beachtenswert ist auch die Anordnung der Doppelbrechung um Luftblasen oder feste Partikeln. Bei der gegenseitigen Bewegung haben sich die Flüssigkeitsteile der Umgrenzung der Einschlüsse parallel gelegt. Sie bilden so eine Art konzentrisch-schaliger Sphärolithe, die zwischen gekreuzten Polarisatoren das dunkle Kreuz auf hellem Grunde erkennen lassen[1]). Ob die einheitlich auslöschenden Aggregate parallel gelagerter V_2O_5-Teilchen nur unter dem Einflusse von Strömungen entstanden sind, oder ob ihre Bildung auch spontan erfolgen kann, bleibt einer weiteren Untersuchung vorbehalten. Offenbar handelt es sich um Schwärme parallel gerichteter Stäbchen oder Fädchen, die infolge gegenseitiger Beeinflussung ihre parallele Stellung beibehalten.

In einem während 80 Stunden auf 85° erhitzten, $1^1/_2$ Jahre alten V_2O_5-Sol fanden sich neben der schwach doppelbrechenden Grundmasse stark doppelbrechende Nädelchen. Sie hatten etwa spindelförmigen Umriss, d. h. sie waren an den Enden dünner als in der Mitte. Die Zunahme der Doppelbrechung nach der Mitte hin bewies das Gleiche. Meist enthielten sie einen dunklen, undurchsichtigen Kern. Zuweilen waren sie an einem solchen nach allen Seiten hin gewachsen, radialstrahlige Sphärolithen bildend, um die herum meist durch Strömungen tangential-schalige Sphärolithstrukturen entstanden waren. Möglicherweise sind diese Nädelchen keine einfachen Kristalle, sondern Koagulationsprodukte. Ihre unscharfe Umgrenzung und ihre Form macht dies durchaus wahrscheinlich.

Analog wie die nach Biltz[2]) hergestellten Vanadinsäuresole ver-

[1]) Vgl. Fig. 8, Tafel II.
[2]) Göttinger Nachrichten 1905, S. 51.

halten sich die durch Eingiessen von geschmolzenem V_2O_5 in Wasser[1]) erhaltenen. Ihre Strömungsdoppelbrechung ist ebenfalls sehr stark und zeigt eine mit dem Alter des Sols zunehmende Verzögerung des Verschwindens der Doppelbrechung gegen das Aufhören der Bewegung. Sie unterscheiden sich von den Biltzschen Solen durch ihre mehr schwarzgrünliche Farbe. Höchstwahrscheinlich sind sie zum Teil reduziert.

Die nach Ditte[2]) hergestellten Sole unterscheiden sich nicht nur durch ihr trübes Aussehen von den Biltzschen, sondern auch in ihrer Strömungsdoppelbrechung. Diese ist bei ungefähr gleichen Bedingungen sehr viel schwächer und verschwindet auch bei $1^1/_2$ Jahre alten Solen fast gleichzeitig mit dem Aufhören der Bewegung. Häufig finden sich in diesen Solen doppelbrechende Teilchen von mikroskopischen Dimensionen. Sie besitzen eine faserige Struktur, ohne scharfe Umgrenzung zu zeigen.

Hat man ein Biltzsches Sol mit dauernder Doppelbrechung etwa auf das zehnfache Volumen verdünnt, so erscheinen die grösseren, einheitlich doppelbrechenden Flächen, die man in der Küvette erzeugt hat, eigentümlich gestreift. Es macht den Eindruck, dass grössere zusammenhängende Verbände, Schwärme parallel gerichteter Teilchen vorhanden sind.

Wie bereits erwähnt, stimmen die Arme des dunklen Kreuzes in Wirbeln bei Solen mit dauernder Doppelbrechung schliesslich mit den Polarisationsrichtungen überein. Man kann dies durch die Biegsamkeit der V_2O_5-Stäbchen[3]) erklären, die sich den Strömungslinien völlig anzuschmiegen vermögen.

Das Verschwinden der dauernden Doppelbrechung beim Verdünnen wurde ebenfalls bereits erwähnt. Die beim Strömen auftretende Doppelbrechung verschwindet schliesslich gleichzeitig mit dem Aufhören der Bewegung. Die so hergestellten Sole erleiden nun im Verlaufe mehrerer Tage oder Wochen eine weitere Veränderung. Ihre Fähigkeit, doppelbrechend zu werden, nimmt nämlich immer mehr ab. War es z. B. mit einem auf das Zehnfache verdünnten Sol möglich, bei dem Wirbelversuch bis 4 konzentrische Ringe zu erhalten, so gelingt es nach etwa 14 Tagen nur noch einen oder höchstens zwei Interferenzringe deutlich zu erhalten.

Die bereits von Diesselhorst, Freundlich und Leonhardt nachgewiesene Doppelbrechung im Magnetfelde wurde unter Verwendung des Gips Rot I nochmals untersucht. Es wurde so bestätigt,

---

[1]) Nach einer unveröffentlichten Methode von H. Freundlich und J. Jänicke.

[2]) Compt. rend. **101**, 699 (1885).

[3]) Kruyt hat diese Biegsamkeit direkt ultramikroskopisch beobachtet [Kolloid-Zeitschrift **19**, 162 (1916)].

dass die V_2O_5-Partikeln sich wie paramagnetische Körper in die Kraftlinienrichtung stellen.

Um nun zu entscheiden, ob die Elemente, die die Doppelbrechung hervorbringen, kristalliner Natur oder amorph sind, wurde auf Veranlassung von Professor H. Freundlich der durch vorsichtiges Eindampfen eines stark doppelbrechenden Sols erhaltene Rückstand nach der Debye-Scherrerschen Methode[1]) mittels Röntgenstrahlen untersucht. Herr Professor R. O. Herzog war so liebenswürdig, diese Untersuchung im Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie durch Herrn W. Jancke ausführen zu lassen. Das Wesen dieser Methode besteht darin, dass ein feines Bündel monochromatischen Röntgenlichtes auf das zu untersuchende Material fällt. Dahinter steht in einigem Abstande eine photographische Platte oder ein Film. Besteht das zu untersuchende Pulver aus regellos gelagerten Kriställchen, so findet die Reflexion des Röntgenlichtes nur an den Ebenenscharen der Kristallgitter statt, die gerade unter dem „Glanzwinkel" zu dem einfallenden Strahl stehen. Für ihn gilt bekanntlich die Beziehung $2d \sin \varphi = n\lambda$, wobei d der Abstand zweier benachbarter Netzebenen, φ der Glanzwinkel, d. h. der Winkel zwischen einfallendem Strahl und der reflektierenden Ebene, λ die Wellenlänge des betreffenden Röntgenlichtes und $n = 1, 2, 3 \ldots$ ist. Das auf der photographischen Platte festgehaltene Interferenzbild ist ein System konzentrischer Kreise. Tatsächlich fanden sich in dem Bild, das mit dem Eindampfungsrückstand des V_2O_5-Sols hergestellt worden war, an den gleichen Stellen Linien, wo sie mit dem aus Schmelzen auskristallisierten V_2O_5 erhalten wurden. Nur waren sie wesentlich breiter und schwächer, was darauf schliessen lässt, das die reflektierenden Kriställchen wesentlich kleiner waren. Damit ist der Beweis erbracht, dass die Sole als disperse Phase Kriställchen von wasserfreiem V_2O_5 enthalten, die gross genug sind, um durch Interferenzen der Röntgenstrahlen nachgewiesen werden zu können.

Wegen der Doppelbrechung, die Majorana an alten Eisenoxydsolen im Magnetfelde beobachtet hatte, wurde von Diesselhorst, Freundlich und Leonhardt auch ein solches auf Strömungsdoppelbrechung untersucht. Auch hier war sie in starkem Masse festzustellen[2]). Bei der Untersuchung nachträglich verdünnter alter Eisen-

[1]) Physik. Zeitschr. **17**, 277 (1916).

[2]) Professor H. Freundlich machte darauf aufmerksam, dass bereits Quincke, Ann. d. Physik, 4. Folge **9**, 977 (1902); **15**, 28 (1904), ebenso Tieri, Kolloid-Zeitschrift **9**, 38 (1911) über Strömungsdoppelbrechung in $Fe(OH_3)$-Solen berichtete. Beide glaubten jedoch, dass es sich um Spannungsdoppelbrechung handle.

oxydsole nach der Wirbelmethode zeigte sich, dass die Verdrehung des dunklen Kreuzes gegen die Polarisationsrichtungen besonders gross ist und etwa 45° beträgt. Es verschwindet eine durch Strömen einmal entstandene Doppelbrechung wesentlich rascher als die entsprechender V_2O_5-Sole. Auch hier ist ein Unterschied in dem Sinne vorhanden, dass sie in konzentrierten Lösungen langsamer nachlässt als in verdünnten. Die Fähigkeit, durch Fliessen doppelbrechend zu werden, wird bei nachträglich verdünnten Solen allmählich schwächer und schwächer. Der Charakter der beobachteten Doppelbrechung war stets positiv. Bei den magnetischen Untersuchungen sind hingegen häufig negative Doppelbrechungen beobachtet worden.

Nachdem Schmauss[1]) versucht hatte, diesen Vorzeichenwechsel aus dem Zusammenwirken des Magnetismus des Wassers und des Magnetismus der Kolloidpartikel zu erklären, stellten Cotton und Mouton[2]) fest, dass er durch das Vorhandensein zweier Arten von Kolloidpartikeln bedingt ist. Die eine davon ergibt nur positive, die andere nur negative Doppelbrechung. Jetzt ist die Frage, was für verschiedene Teilchen dies sein mögen. Es ist nun sehr wohl möglich, dass diese Verschiedenheit keine chemische, sondern nur eine des Habitus der Teilchen ist. Nehmen wir an, dass die erste Art von Partikeln Stäbchen einer paramagnetischen Substanz sind, so müssen sie sich mit ihrer Längsachse in die Richtung der magnetischen Kraftlinien stellen. Sind die Stäbchen an sich optisch positiv (optische Achse = Symmetrieachse = Längsachse), so muss ihre Gesamtheit ebenfalls optisch positiv sein (optische Achse = Kraftlinienrichtung). Bewirkt nun der Wachstumsvorgang, dass die Stäbchen in Blättchen übergehen, indem die Richtung, die vorher die längste war, die kürzeste wird, so müssen sich diese Scheibchen mit einem Scheibendurchmesser zu den Kraftlinien parallel stellen. Die optische Achse der immer noch positiven Partikeln steht dann senkrecht zu den Kraftlinien. In ihrer Gesamtheit muss also der parallel zur Symmetrieachse des Systems (Kraftlinienrichtung) schwingende Strahl rascher fortgepflanzt werden. Die Doppelbrechung ist also negativ. Ebenso wie im Magnetfelde werden sich die Teilchen auch im elektrischen Felde senkrecht zu den Kraftlinien und in bewegten Flüssigkeiten senkrecht zur Strömungsrichtung stellen. In allen Fällen ist demnach das Vorzeichen der Doppelbrechung der Gesamtheit umgekehrt wie das der

---

[1]) Ann. d. Physik **10**, 658 (1903); **12**, 186 (1903).

[2]) Ann. Chim. Phys. **11**, 145, 289 (1907).

Doppelbrechung der scheibenförmigen Einzelpartikel. Bei dieser Überlegung ist noch nicht Rücksicht genommen auf eine mögliche Verschiedenheit der magnetischen Konstanten in den verschiedenen Richtungen der anisotropen Partikel. Eine solche Verschiedenheit kann bewirken, dass eine Änderung des Habitus über den isometrischen hinaus zur Umkehr des Vorzeichens der Doppelbrechung nicht einmal nötig ist. Gedrungen prismatische Teilchen würden dann bereits zu den Kraftlinien senkrecht stehen, während langnadlige parallel dazu stehen würden. Die Strömungsdoppelbrechung wäre in beiden Fällen positiv. Der gleiche Umkehrungseffekt könnte natürlich ebenso durch eine Habitusänderung im umgekehrten Sinne hervorgebracht werden.

Beim Fliessen eines sehr konzentrierten alten Eisenoxydsols in einer flachen, breiten Pipette, war mit dem Dichroskop deutlich positiver Dichroismus festzustellen. Lässt man ein doppelbrechendes Eisenoxydsol in dünner Schicht eintrocknen, so erhält man Membranen, die bei grader Durchsicht nicht doppelbrechend sind, im konvergenten Licht sich aber wie optisch einachsig negativ verhalten. In ihnen liegen also die Stäbchen in der Membranebene.

Auch das als stark schlierend bekannte Wolframsäuresol nach Lottermoser war von Diesselhorst und Freundlich untersucht worden und hatte auch zum Teil Strömungsdoppelbrechung erkennen lassen[1]). Da spätere Untersuchungen dieser beiden Forscher dies Resultat nicht bestätigen konnten[2]), habe ich eine nochmalige Untersuchung vor allem nach der Wirbelmethode angestellt und in allen Fällen eine positive Doppelbrechung nachweisen können, die allerdings je nach der Herstellung des Sols sehr verschiedene Stärke besass. Höchstwahrscheinlich ist sie um so schwächer, je höher dispers das Wolframtrioxyd ist. Die Schlierenbildung ist bei den stärker doppelbrechenden Solen auch stärker. Bemerkenswert ist, dass die Verdrehung des Wirbelsphärolithkreuzes gegen die Polarisationsrichtungen um so kleiner ist, je stärker Doppelbrechung und Schlierenbildung sind. Eine Doppelbrechung, die die Strömung überdauerte, habe ich nicht beobachten können.

Auch das Vorhandensein eines gewissen Pleochroismus ist an den stark schlierenden Solen (schwach schlierende zeigen ihn nicht) leicht nachzuweisen, und zwar erscheint im durchfallenden Lichte derjenige Strahl dunkler, dessen elektrischer Vektor parallel zur Strömungsrich-

---

[1]) Physik. Zeitschr. **14**, 422 (1913).
[2]) Physik. Zeitschr. **17**, 126 (1916).

tung schwingt, d. h. die Absorptionsbüschel stehen bei dem Wirbelversuch senkrecht zur Polarisationsebene. Bei ungefärbten Substanzen (WO_3 ist nur schwach gelblich gefärbt) kann es sich natürlich nicht um einen gewöhnlichen Pleochroismus handeln, d. h. um eine verschiedene Absorption der verschieden schwingenden Strahlen. Es tritt vielmehr eine verschiedene Schwächung durch verschieden starke diffuse Zerstreuung ein. Die Ursache für diese Verschiedenheit des Tyndall-Lichtes kann bereits durch die Form der Kolloidpartikel ohne Mitwirkung ihrer optischen Anisotropie verursacht sein. Sogar Systeme mit parallel gestellten makroskopischen stäbchen- oder blättchenförmigen, in sich isotropen Inhomogenitäten müssen, wie aus der Polarisation des Lichtes bei der Reflexion hervorgeht, verschieden polarisiertes Licht verschieden stark reflektieren, und zwar muss in diesem Falle das Resultat das gleiche sein, wie es Rayleigh[1]) für das eigentliche Tyndall-Licht an optisch-isotropen Kolloidpartikeln abgeleitet hat: Der parallel der Symmetrieachse des Systems schwingende Strahl muss stärker reflektiert werden. Auch eine Doppelbrechung kann allein durch die Stäbchenform zustande kommen[2]). Eine solche muss aber stets positives Vorzeichen haben, während eine ganze Reihe gefärbter, wie auch farbloser schlierender Sole kräftige negative Doppelbrechung zeigt. Ausserdem gibt es sehr stark schlierende Lösungen mit kaum nachweisbarer Doppelbrechung, so dass man wohl annehmen kann, die oft beobachtete ausserordentlich starke positive Doppelbrechung sei eine Eigendoppelbrechung, d. h. durch innere anisotrope Struktur hervorgebracht. In der Tat ist es höchstwahrscheinlich, dass Substanzen mit derart ausgeprägter Wachstumsanisotropie auch optisch anisotrop sein werden. Ob die Partikeln optisch ein- oder zweiachsig sind, ist an dem Verhalten bei Strömungen nicht zu erkennen. Die optische Anisotropie der Flüssigkeit muss natürlich ihrer mechanischen Symmetrie entsprechen.

Auch eine Eigendoppelbrechung muss zu einer verschiedenen diffusen Zerstreuung führen. Sind die Strömungslinien optisch positiv, so muss der parallel zur Strömungsrichtung schwingende Strahl (der ausserordentliche) wegen der stärkeren Brechung stärker reflektiert werden. Dabei ist der wahrscheinliche Fall vorausgesetzt, dass der Brechungsindex des Dispersionsmittels kleiner als jeder der beiden

---

[1]) Phil. Mag. (4) **41** (5) 12, 47.

[2]) O. Wiener, Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss., Math.-phys. Kl. **61**, 113 (1909); **62**, 255 (1910).

Brechungsindizes der dispersen Phase ist[1]). Bei dem Wirbelversuch müssen bei optisch-positiven Strömungslinien die dunklen Büschel im einfach polarisierten Lichte mit der Polarisationsebene des Lichtes übereinstimmen. Sie müssen senkrecht dazu stehen, wenn die Doppelbrechung negativ ist. Dieser letztere Effekt ist umgekehrt der Wirkung, die durch Teilchen ohne Eigendoppelbrechung hervorgebracht wird.

Eine von Diesselhorst und Freundlich[2]) angegebene Methode zur Bestimmung der Form kolloider Teilchen geht davon aus, dass der Tyndalleffekt dann besonders stark sein muss, wenn die Ausdehnung der Kolloidpartikel in Richtung des elektrischen Vektors des beleuchtenden Lichtes beträchtlich ist. Dies ist zweifelsohne der Fall, wenn die Teilchen nicht starke eigene optische Anisotropie besitzen. Eine optische Anisotropie der Teilchen, die optisch positive Strömungslinien erzeugt (optisch positive Stäbchen oder optisch negative Blättchen) würde den bei isotropen Teilchen schon vorhandenen Effekt nur verstärken. Sind die Strömungslinien aber optisch negativ (Stäbchen negativ oder Blättchen positiv), so kann jener Effekt sogar umgekehrt werden, denn es ist dann möglich, dass der senkrecht zur grösseren Ausdehnung schwingende Strahl infolge höherer Brechung oder infolge metallischen Glanzes stärker reflektiert wird. Im letzteren Falle und allgemein bei Dichroismus tritt ausser der verschiedenen Schwächung des hindurchgehenden, verschieden polarisierten Lichtes durch diffuse Zerstreuung noch die durch Absorption hinzu.

Beruht das Auftreten der dunklen Büschel bei dem Wirbelversuch im Falle des WO_3 vielleicht auch noch auf dem Vorhandensein eines echten Pleochroismus, was in Anbetracht der gelblich-weissen Färbung möglich ist, so ist die Hauptwirkung jedenfalls der eben erörterten Verschiedenheit der diffusen Reflexion zuzuschreiben. Sie ist eine besondere und häufige Art optischer Anisotropie, so dass die Einführung einer besonderen Bezeichnung gerechtfertigt erscheint. Sie werde im folgenden als Dityndallismus bezeichnet[3]).

[1]) Zur Verstärkung eines derartigen Kontrastes hat Becher [Zeitschr f. wiss. Mikroskopie **37**, 1 (1920)], den Brechungsindex des einbettenden Mediums gleich dem einen Brechungsindex der eingelagerten doppelbrechenden Substanz gemacht, deren Einzelteile sämtlich einander parallel gelagert waren. Er hat die so erhaltene Verschiedenheit der Lichtschwächung zur Polarisation des Lichtes benutzen können (Zerstreuungspolarisatoren).

[2]) Physik. Zeitschr. **17**, 117 (1916).

[3]) Zeemann, der die optische Anisotropie von Salmiaknebeln im elektrischen Feld untersuchte [Physik. Zeitschr. **13**, 913 (1912)], bezeichnet die dabei erhaltene verschiedene Lichtschwächung unbedenklich als Dichroismus. Die oben beschriebene Wirkung der Doppelbrechung in inhomogenen Systemen führt auch zu einem Effekt im natür-

Die Wolframsäuresole stehen groben Suspensionen näher als die Eisen- und die Vanadinsole. Interessant ist der Anblick, den ein Tropfen des Sols im Polarisationsmikroskop zwischen gekreuzten Nikols bietet. Leuchtend helle Punkte, die sich in lebhaftester Brownscher Molekularbewegung befinden, blitzen auf und verschwinden ebenso rasch. An grösseren, sich nur träge bewegenden, kann man bereits bei 550-facher Vergrösserung die Stäbchenform erkennen. Offenbar erfolgt die Aufhellung durch die Doppelbrechung dann, wenn die Teilchen mit ihren optischen Hauptachsen unter 45° zu den Nikolschwingungsrichtungen stehen. Die Doppelbrechung macht sich also auch bei diesen sehr kleinen Teilchen bemerkbar.

Von Diesselhorst und Freundlich[1]) war fernerhin das Fibrin zu dem V_2O_5 in Beziehung gebracht worden. Die Untersuchung von mit Alkali peptisiertem Fibrinsol nach der Wirbelmethode ergab allerdings keine Andeutung von Doppelbrechung. Die Schlierenbildung war deutlich. Vielleicht zeigen Sole, die das Fibrin in nicht so stark gequollenem Zustande enthalten, den gesuchten Effekt.

Zwei andere Sole mit deutlicher Doppelbrechung stellte Reinders her[2]), nämlich das Bleijodid- und das Kalomelsol. Beide enthalten Gelatine als Schutzkolloid. Wie man nach der Wirbelmethode leicht feststellen kann, ist die Doppelbrechung in beiden Fällen positiv. Auch ein positiver Dityndallismus analog dem des Wolframsäuresols ist in beiden Fällen nachzuweisen. Die Blättchen, welche die disperse Phase des Bleijodidsols ausmachen, besitzen, wie man an Kriställchen von mikroskopischen Dimensionen leicht nachweisen kann, optisch negativen Charakter. Sie stellen sich mit ihrer Achse senkrecht zur Strömungsrichtung und ergeben so ein optisch positives Sol. Die Verdrehung des Wirbelsphärolithkreuzes gegen die Polarisationsrichtung beträgt beim Bleijodid fast 45°.

Als ausserordentlich stark doppelbrechend erwiesen sich fernerhin nach der Wirbelmethode die Seifenlösungen. Das Ausgangsmaterial war eine gewöhnliche Kernseife. Mit reinen Salzen der Fettsäuren sind die Versuche noch nicht wiederholt worden. Hat man etwas Seife in der 50—100-fachen Menge Wasser durch Erhitzen klar gelöst, so erhält man nach dem Erkalten mehr oder weniger trübe, schlierende Lösungen.

---

lichen Licht, wie er von Zeemann beobachtet wurde (S. 920). Er glaubte, ihn als einen Absorptionseffekt deuten zu dürfen, wie er aus der Langevin-Voigtschen Theorie des Kerneffektes folgt.

[1]) Internat. Zeitschr. f. physik.-chem. Biologie **3**, 46 (1916).

[2]) Kolloid-Zeitschr. **21**, 161 (1917).

Zunächst erweisen sich die Lösungen als negativ doppelbrechend. Im Laufe der Zeit nimmt diese Doppelbrechung aber wieder ab. Schliesslich tritt eine starke positive Doppelbrechung auf. Auch der beim Wolframsäuresol beschriebene positive Dityndallismus ist zu beobachten. Durch Verdünnen auf das zehnfache Volumen erhält man aus diesen positiv doppelbrechenden Lösungen wiederum negativ doppelbrechende. Diese Erscheinung ist nur durch die Annahme verschiedenartiger disperser Phasen zu erklären, so wie Cotton und Mouton[1]) die variierende Doppelbrechung der Eisenoxydsole im Magnetfeld erklärten. Tatsächlich sind bereits früher von Zsigmondy und Bachmann[2]) in Seifenlösungen ultramikroskopisch verschiedene Formen der dispersen Phase festgestellt worden. Ihre Stäbchenform war gleichzeitig bewiesen worden. Es ist möglich, dass es sich um verschiedene Modifikationen oder um stöchiometrich verschiedene Substanzen handelt, etwa um verschiedene Seifenarten. Andererseits macht es den Eindruck, als ob die Veränderung der Doppelbrechung mit einer einfachen Alterung Hand in Hand ginge. Wie bei dem Eisenhydroxydsol bereits erwähnt wurde, könnte eine solche Umkehrung z. B. in der Art erfolgen, dass zuerst stäbchenförmige Teilchen mit negativer Doppelbrechung sich ausscheiden, die sich dann zu scheibenförmigen Aggregaten mit der gleichen Doppelbrechung zusammenlagern. Die optisch negativen Stäbchen würden sich mit ihrer Achse in die Strömungsrichtung stellen, die Scheibchen würden sich mit ihrer Achse senkrecht dazu stellen. Im ersteren Falle würde man ein optisch negatives Sol erhalten, im letzteren ein optisch positives. Bemerkenswert ist, dass das Wirbelsphärolithkreuz bei den Seifen vollständig mit den Polarisationsrichtungen übereinstimmt. Wahrscheinlich wird dieses Zusammenfallen durch die Weichheit der Seifenstäbchen oder besser -fädchen verursacht, die sich den Strömungslinien anschmiegen, wie es auf S. 311 bereits von V_2O_5-Stäbchen beschrieben war. Die Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung dürfte zur Aufklärung der Natur der Seifenlösungen von Bedeutung sein.

Ein weiteres Beispiel stark schlierender und deutlich doppelbrechender Sole stellen manche Tonsuspensionen dar. Der von mir verwendete Ton stammte aus einer Grube in der Nähe von Bad Liebenstein in Sachsen-Meiningen. Durch wiederholtes Aufschlämmen in destilliertem Wasser erhält man schliesslich schwach getrübte Sole,

---

[1]) Ann. d. Chim. et de Phys. **11**, 145, 289 (1907).

[2]) Kolloid-Zeitschr. **11**, S. 145.

aus denen sich auch nach zweitägigem Stehen nichts mehr absetzt. Die Doppelbrechung ist positiv. Auch ein positiver Dityndallismus ist vorhanden[1]).

Ein Sol, das in seiner Art den Reindersschen Solen gleich ist, erhält man aus Kaliumcyanat und Silbernitratlösung unter Zusatz von Gelatine als Schutzkolloid. Die so hergestellten Silbercyanatsole zeichnen sich durch ausserordentlich starke Schlierenbildung aus. Ihre Doppelbrechung ist sehr gering und zeigt negativen Charakter. Auch ein schwacher negativer Dityndallismus ist wahrnehmbar. Die Wirkung der Eigendoppelbrechung ist also bei dem Dityndallismus hier stärker als die der Stäbchenform (vgl. S. 316).

Eine andere Art von schlierenden Solen, die den Reindersschen ähneln, kann man nach dem Vorschlag von H. Kautsky[2]) durch Eingiessen der alkoholischen Lösungen von wasserunlöslichen Substanzen in Wasser, herstellen. Auf diesem Wege kann man sehr beständige, stark schlierende Sole von *p*-Azoxyanisol und *p*-Azoxyphenetol erhalten. Ähnliche Sole kann man auf die gleiche Weise von Anthracen bereiten, und sicherlich ist die Zahl der so herzustellenden Schliersole noch sehr viel grösser.

Die Bildung stark schlierender Sole beim Auflösen des käuflichen Benzopurpurins in kaltem Wasser wurde von H. Kautsky beobachtet[3]). Diese Lösungen erwiesen sich nach der Wirbelmethode als kräftig negativ doppelbrechend und negativ pleochroitisch. Erhitzt man eine solche Lösung, so verschwindet die schwache Trübung; es sind weder Schlieren zu beobachten, noch lassen sich Doppelbrechung oder Pleochroismus nachweisen. Auch bei längerem Stehen in der Kälte geht die Lösung nicht wieder in ihren früheren Zustand über. Hingegen gelingt es leicht, sie durch allmählichen Elektrolytzusatz wieder in eine schlierende zu verwandeln, wie ebenfalls H. Kautsky

---

[1]) Im van Bemmelen Gedenkbuch macht Le Chatelier bereits auf die Schlierenbildung in Kaolinsuspensionen aufmerksam und in der 3. Auflage von Zsigmondys Kollidchemie wird bereits die von Bachmann nachgewiesene Doppelbrechung in Kaolinsolen erwähnt. Die von mir nach der Wirbelmethode untersuchten Kaolinsuspensionen zeigten zwar ebenfalls Doppelbrechung, setzten sich aber zu rasch ab, um als Sole bezeichnet werden zu können. Auch mit Suspensionen von feinst zerriebenem Asbest und Muskovit oder auch von feinen Baumwollfasern lässt sich das dunkle Kreuz bei dem Wirbelversuch leicht erhalten, und der Charakter der Doppelbrechung bestimmen.

[2]) Mit ihm zusammen habe ich diese Versuche sowie die Untersuchung der Farbstoffe ausgeführt.

[3]) Die Fadenform der dispersen Phase in Benzopurpurinsolen beobachtete bereits Siedentopf (Kolloid-Zeitschr. **6**, 5 (1910).

zuerst beobachtete. So erhält man z. B. stark optisch anisotrope Lösungen, wenn man zu 100 ccm einer in der Hitze hergestellten klaren Lösung von etwa 1 g Benzopurpurin im Liter 8—12 ccm einer zehnprozentigen Kaliumchloridlösung allmählich zusetzt. Der steigende Elektrolytgehalt bewirkt, dass die Lösungen zunehmend trüber werden und immer stärkere Schlierenbildung zeigen. Die Färbung im durchfallenden Licht wird dagegen schwächer und weniger lebhaft rot, sondern mehr stumpf bräunlich rot[1]). Noch höherer Elektrolytzusatz hat die Flockung und das Absetzen des Farbstoffes zur Folge. Zeigte die Lösung vorher beim Schütteln Schlieren, so geben die abfiltrierten Flocken, wenn man sie in Wasser peptisiert, wieder schlierende Suspensionen. Koaguliert man dagegen eine klare Lösung rasch durch Eingiessen in einen Überschuss der koagulierenden Elektrolytlösung, so ergeben die abfiltrierten Flocken beim Auflösen in Wasser wieder nichtschlierende Lösungen. Die durch Elektrolytzusatz erhaltenen schlierenden Lösungen werden beim Erhitzen klar und sind auch bei lebhafter Strömung optisch isotrop. Beim Erkalten trüben sie sich wieder, Schlierenbildung, Doppelbrechung und Pleochroismus sind wieder deutlich.

Das Verhalten des Benzopurpurins beim Reinigen von Elektrolyt ist ebenfalls sehr charakteristisch. Versetzt man das käufliche Produkt mit wenig Wasser und erhitzt es, so erhält man nach dem Erkalten eine dunkelrote Flüssigkeit über einem kaum als kristallin zu erkennenden Bodensatz. In der überstehenden Lösung, die weder Doppelbrechung noch Schlierenbildung zeigt, ist nach Ausfällen des Farbstoffes durch Natriumnitrat neben etwas Chlorid reichlich Sulfat festzustellen. Jedenfalls wurde bei der Herstellung Natriumsulfat als Koagulator angewandt. Versetzt man den erwähnten Bodensatz wiederum mit wenig Wasser und kocht auf, so erstarrt nach dem Erkalten die ganze Flüssigkeit zu einem Filzwerk feinster Nädelchen, das sich über ein Filter gut absaugen lässt. Das Filtrat ist nicht doppelbrechend. Beim Einbringen des Rückstandes auf den Filter in Wasser erhält man eine nach Wochen kaum absetzende, äusserst stark schlierende, trübe Suspension mit starker Doppelbrechung. Ähnlich wie bei dem Wolframsäuresol kann man bei stärkerer Vergrösserung im Polarisationsmikroskop zwischen gekreuzten Nikols ein Gewimmel

[1]) W. Biltz gibt an [Zeitschr. f. physik. Chemie 68, 37 (1910)], dass die Farbe der Benzopurpurinsole mit steigender Teilchengrösse immer mehr schwärzlichrot wird, durch Erhitzen aber die ursprüngliche leuchtend rote Farbe wieder hergestellt werden kann.

aufblitzender und wieder verschwindender Nädelchen erkennen, die sich im Zustande lebhaftester Brownscher Molekularbewegung befinden. Erhitzt man eine solche, nicht zu viel Wasser enthaltende Suspension, so erhält man nach dem Erkalten eine zähe, fadenziehende Flüssigkeit. Diese Eigentümlichkeit des Fadenziehens besitzt auch der „Seifenleim", d. h. konzentrierte Seifenlösungen bzw. -gallerten[1]. Zweifellos hängt sie mit der anisotropen Struktur der dispersen Phase zusammen[2]. Nur geringe Anteile dieser zähen Masse gehen durchs Filter, dessen Poren sich bald verstopfen. Unter dem Polarisationsmikroskop erkennt man auch in den abfiltrierten Anteilen eine starke, fleckig verteilte Doppelbrechung und einen starken Pleochroismus. Ganz wie bei den alten hochkonzentrierten V_2O_5-Solen gleicht das Bild durchaus dem der „kristallinischen" Flüssigkeiten. Die einzelnen einheitlich aufhellenden Flächen sind auch bei 600-facher Vergrösserung nicht auflösbar. Fig. 8, Tafel II zeigt ein solches Sol bei 36-facher Vergrösserung zwischen gekreuzten Nikols. Optisch interessant sind die Trockenrückstände der mechanisch gleichgerichteten, fadenziehenden Massen. Streicht man eine solche gallertige Flüssigkeit z. B. auf ein schwarzes Papier und lässt sie dort antrocknen, indem man sie öfters mit einem Glasstab in einer Richtung hin und her streicht, so erhält man eine stark grünmetallisch schillernde Fläche. Beleuchtet man diese mit polarisiertem Licht senkrecht von oben her (Mikroskop mit Vertikalalluminator), so ist der metallische Schiller sehr stark, wenn das Licht senkrecht zu der Streichrichtung schwingt. Er verschwindet fast völlig, wenn die Schwingungsrichtung und die Streichrichtung übereinstimmen. Man kann sich dieses Verhalten etwa folgendermassen erklären. Der metallische Schiller ist nur dann vorhanden, wenn eine Lichtart besonders stark absorbiert wird. Nur diese wird besonders stark reflektiert. Hier wird das grüne Licht sehr stark absorbiert, aber nur das ordentliche, senkrecht zur Teilchenachse schwingende. Der starke Pleochroismus von farblos nach dunkelrot ist an Präparaten, die in der gleichen Art (auch durch Hin- und Herschieben des Deckglases) auf Glas hergestellt wurden, leicht nachzuweisen. Nur dieses stark absorbierte ordentliche Licht wird also stark reflektiert werden. Siedentopf[3] gibt auch an, dass das von

---

[1] Vgl. J. Kurzmann, Über das Leimbildungsvermögen des Kaliumlaureats und -oleats, Kolloidchem. Beih. 5, 427.

[2] Auch das Fadenziehen des gerinnenden Blutes beruht wahrscheinlich auf der Fadenform des koagulierenden Fibrins.

[3] Loc. cit.

den Benzopurpurinfädchen im Ultramikroskop ausgehende grüne Licht senkrecht zu ihrer Längsachse schwingt.

Trägt man die fadenziehende Masse in Wasser ein, so erhält man tief dunkelrote klare Lösungen, die eine sehr starke Doppelbrechung und einen ebensolchen Pleochroismus zeigen. Die stärkst optisch anisotropen Lösungen von Benzopurpurin sind auf diesem Wege erhalten worden. Ganz wie bei den nachträglich verdünnten V_2O_5- und Fe_2O_3-Solen nimmt aber die Doppelbrechung allmählich ab, zuweilen so rasch, dass sie binnen weniger Stunden völlig verschwunden ist.

Wie man sieht, nimmt mit abnehmendem Elektrolytgehalt der hochkonzentrierten Lösungen die Neigung zur Bildung von Stäbchen beim Erkalten stark zu. Wahrscheinlich ist das der Fall, weil die Löslichkeit immer grösser wird und die Abscheidung immer langsamer erfolgt. Die dunkelrote Farbe der nicht schlierenden „Mutterlaugen" rührt vielleicht von Verunreinigungen her. Sie sind durch langsamen Elektrolytzusatz trübe zu erhalten, ohne in diesem Zustande Schlierenbildung oder Doppelbrechung zu zeigen.

Alle diese roten Benzopurpurinsole kann man durch Säurezusatz leicht in blaue überführen, deren Doppelbrechung und Pleochroismus dabei erhalten bleiben. Letzterer wird sogar noch wesentlich stärker als zuvor, und erreicht Beträge, wie sie sonst bei keiner anderen Flüssigkeit beobachtet wurden. Die Schlierenbildung im durchfallenden natürlichen und einfach polarisierten Licht wird demzufolge ausserordentlich stark, trotzdem sie im auffallenden Lichte sehr schwach ist. Diese Lösungen sind aber nicht sehr beständig. Zum Teil verlieren sie nur ihre Anisotropie, zum Teil koagulieren sie ausserdem. Höchstwahrscheinlich handelt es sich nur um Pseudomorphosen des blauen Farbstoffs nach dem roten.

Im Magnetfelde stellen sich die Benzopurpurinstäbchen senkrecht zu den Kraftlinien, wie durch Kompensation einer im Magnetfelde erzeugten Doppelbrechung nachgewiesen wurde. Benzopurpurin verhält sich also diamagnetisch, im Gegensatz zu dem paramagnetischen Vanadinpentoxyd.

Zusammenfassend kann man wohl sagen, dass in der Hitze Benzopurpurin zwar kolloid aber hochdispers gelöst ist. In der Kälte bleibt es in elektrolytarmen Lösungen in dem gleichen Zustande; schlierende Lösungen werden um so rascher isotrop, je höher dispers sie von Anfang an waren. Je höher der Elektrolytgehalt ist, desto rascher und desto stärker werden die klaren Lösungen schlierig und trübe.

Bei einer flüchtigen Überprüfung der Lösungen uns zur Verfügung

stehender Farbstoffe fanden wir fernerhin Benzobraun in saurer wie in alkalischer Lösung positiv doppelbrechend und pleochroitisch, Primulin hingegen negativ. Alizarinsulfosaures Natrium erwies sich als negativ doppelbrechend und pleochroitisch. Auch die freie Säure bildet ziemlich beständige schlierende Lösungen, die aber schwach positiv doppelbrechend sind. Wesentlich stärker ist die Doppelbrechung von Solen des Alizarins selbst. Auch Kongorotlösungen kann man durch vorsichtigen Elektrolytzusatz in schlierendem und optisch anisotropem Zustande erhalten. Die Strömungsdoppelbrechung und der -pleochroismus sind beide positiv.

Bemerkenswert ist auch das Verhalten von Orange III. Auf Zusatz von Elektrolyt zu der klaren Lösung dieses Farbstoffes erhält man eine ausserordentlich stark schlierende Suspension ohne nachweisbare optische Anisotropie. Sie setzt sehr rasch ab. Der Niederschlag besteht, wie man im Polarisationsmikroskop erkennt, aus stark doppelbrechenden, feinschuppigen Blättchen. Da auf ihnen keine Achse der Isotropie senkrecht steht, sind sie optisch zweiachsig. Parallel der Blättchenrichtung scheinen sie kaum doppelbrechend zu sein, da ihre Suspension keine Strömungsdoppelbrechung zeigt. Durch starken Elektrolytzusatz kann man auch eine regellose Koagulation und Bildung mikroskopisch unauflösbarer Flocken erzielen. Das Verhalten erinnert stark an die Abscheidung der Eiweisskristalle unter dem Einfluss von Elektrolytzusatz.

Von Cerasinorange I erhält man durch Auflösen in Alkohol und Eingiessen der Lösung in Wasser leicht koagulierende Sole, die nach mehrstündigem Stehen stark schlieren. Sie sind negativ doppelbrechend und positiv pleochroitisch. Hier wird einmal die Babinetsche Regel von der Gleichheit des Vorzeichens von Doppelbrechung und Pleochroismus durchbrochen. Gelatinezusatz erhöht die Beständigkeit dieser Sole. Sehr schöne beständige Sole mit starker negativer Doppelbrechung und ebensolchem Pleochroismus erhält man nach der gleichen Methode von Amidoanthrachinon.

Eines der schönsten Stäbchensole kann man erhalten durch Eingiessen einer alkoholischen Lösung von Anilinblau (spritlöslich), Anilinblau 2 *BK* oder Gentianablau 6 *B* (die beiden letzteren von der Agfa) in Wasser. Die durch Aufkochen der käuflichen Produkte mit Wasser erhaltenen Lösungen zeigen die gleichen Eigentümlichkeiten, sind aber wesentlich verdünnter und weniger haltbar. Nur mit Anilinblau 2 *BK* erhält man auf diesem Wege gute Resultate. Hat man gleiche Volumina Wasser und alkoholische Lösung verwendet, so ist die entstandene

blaue Lösung auch bei starker Bewegung noch ebenso wie die ursprüngliche optisch isotrop. War das Wasservolumen etwas grösser, so erhält man einen Niederschlag, der bei starker Vergrösserung erkennbare Stäbchen enthält. Bereits Zusatz zur doppelten Wassermenge gibt beständige Sole, deren Doppelbrechung und Pleochroismus an Tropfen im Polarisationsmikroskop leicht nachzuweisen ist. Anwendung sehr grosser Wassermengen gibt Sole, deren Doppelbrechung erst nach einigen Stunden merklich wird, um dann immer stärker zu werden. Dünne Schichten und verdünnte Sole zeigen eine violettrote, dicke Schichten und konzentrierte Lösungen eine rein blaue Farbe. Die alkoholischen Lösungen sind auch bei grosser Verdünnung rein blau. Bei diesen letzteren zeigt das Spektrum nicht die starke Absorption im Grünen, die für die Sole charakteristisch ist. Im auffallenden Lichte sind auch in den stark doppelbrechenden Solen Schlieren nur bei sehr starker Beleuchtung zu erkennen. Im durchfallenden Lichte sieht man die bewegten Flüssigkeitsteile heller als die ruhenden. Der Aufsaugeversuch in der Küvette ergibt vor dem horizontal liegenden Plattenpolarisator vertikal stehende, dunkelviolettrote Absorptionsbüschel. Der Dichroismus hat also negatives Vorzeichen.

Genauer lässt er sich auf folgende Weise untersuchen: Man bringt ein konzentriertes Sol in eine Röhre von rechteckigem Querschnitt (zwei Objektträger, zwischen die am Rande schmale Glasstreifen gekittet wurden), an die oben durch einen Schlauch ein Trichter angeschlossen ist, und die nach unten einen durch Quetschhahn verschlossenen Schlauch trägt. Durch wiederholtes Zusammenquetschen des mit Flüssigkeit gefüllten Teiles des unteren Schlauches kann man das Sol leicht in vertikale Fliessbewegung versetzen. Untersucht man weisses polarisiertes Licht nach dem Durchgange durch die bewegte Flüssigkeit mit dem Spektroskop, so findet man, dass der vertikal schwingende (ausserordentliche) Strahl fast ungefärbt ist. Das Spektrum des ordentlichen Strahles dagegen zeigt eine sehr starke breite Absorptionsbande von grün bis orange. Am stärksten und auch bei dünnen Schichten schon fast vollständig ist die Absorption im Grünen nach dem Blau hin[1]). Zwischen gekreuzten Polarisatoren treten bei dem Wirbel- und bei dem Aufsaugeversuch ausserordentlich lebhafte Farben auf, die auch bei schwach gefärbten Lösungen ganz anders sind als die gewöhnlichen Interferenzfarben nach dem Durchgange

---

[1]) Die rein wässrigen Lösungen von Anilinblau 2 *BK* zeigen neben dem Maximum der Absorption im Blaugrün ein solches im Orange.

durch das Sol. Bei dem Aufsaugeversuch erhält man die vier hellen Quadranten oft zu je zwei abwechselnd rot oder blau gefärbt. Ebenso unterscheiden sich verschieden bewegte Tropfen der konzentrierten Sole im Polarisationsmikroskop. Die Ursache für dieses merkwürdige Verhalten sind geringe Spannungen in der Apparatur im Verein mit der anomalen Dispersion der Doppelbrechung des Sols, die im Rot negativ, im Blau aber positiv ist. Der Beweis hierfür wurde folgendermassen geführt: Das von einem Nikol kommende intensive Licht, dessen Polarisationsebene mit der Horizontalen einen Winkel von 45° bildete, wurde nach dem Durchgange durch die Flüssigkeit und durch einen zu dem ersten gekreuzten Nikol in einem Spektroskop analysiert. Geringe Spannungen in den Glasteilen der Apparatur bewirkten zusammen mit der Absorption des Sols, dass im Rot und im Blau auch bei ruhender Flüssigkeit eine kleine Aufhellung vorhanden war. Bei einsetzender Bewegung aber trat intensive Aufhellung fast des gesamten Spektrums, vor allem wieder im Rot und Blau, ein. Schaltete man nun ein schwach doppelbrechendes Glimmerplättchen ($^1/_8\ \lambda$) in der Art ein, dass der elektrische Vektor des stärker gebrochenen Strahles horizontal lag, so war ebenfalls die Aufhellung im Rot und Blau stark. Bei dem Einsetzen einer nicht zu starken Bewegung schob sich eine dunkle Linie aus der Gegend der Absorptionsbande in das Rot hinein, um beim Aufhören der Bewegung in umgekehrter Richtung zurückzuwandern. Durch den Glimmer, der den vertikal schwingenden Strahl verzögerte, wurde also die Doppelbrechung der Flüssigkeit im Rot aufgehoben, d. h. hier ist der horizontal schwingende ordentliche Strahl der stärker gebrochene und dadurch verzögerte. Im Rot ist die Doppelbrechung der Strömungslinien negativ. Dreht man den Glimmer um 90°, so wandert beim Einsetzen der Bewegung von dem Absorptionsgebiet eine dunkle Linie in das Blau hinein. Die bewegte Flüssigkeit verzögert also die vertikal schwingenden blauen Strahlen gegen die horizontal schwingenden. Für blau ist die Doppelbrechung positiv. Wie so häufig findet auch hier an der Absorptionsbande die Umkehr des Vorzeichens einer optischen Konstante statt, wie das ausser für die Doppelbrechung auch für die gewöhnliche Lichtbrechung und die optische Aktivität bekannt ist. Bringt man anstelle des Glimmerblättchens einen Gips Rot I, so nähern sich beim Einsetzen der Bewegung zwei dunkle Schatten vom Rot und vom Blau her einander, wenn der auf der Fassung angegebene Pfeil vertikal steht; sie wandern von dem Absorptionsgebiet nach beiden Seiten in das Rot und Blau hinein, wenn der Pfeil horizontal steht. Es ist dies leicht daraus zu

verstehen, dass die dunkle Linie, die im Spektrum des Rot I im Gelbgrünen liegt, durch Verstärkung der Doppelbrechung nach dem Rot, durch Schwächung nach dem Blau hin verschoben werden muss.

Aus dieser Anomalie der Doppelbrechung erklärt sich das merkwürdige Farbenspiel. Besonders schön ist es, wenn man eine sehr schwach doppelbrechende Platte, etwa eine gepresste Glasplatte, so einschaltet, wie bisher für den Gips Rot I angegeben wurde. Bei dem Aufsaugeversuch erscheinen dann der rechte obere und der linke untere Quadrant intensiv hellblau, die beiden anderen leuchtend orangerot. Bei dünneren Schichten oder geringerer Konzentration verändert sich der hellblaue Farbton über dunkelblau in violett und der orangerote über gelb in grüngelb. Da bei dem gepressten Glas die Doppelbrechung für sämtliche Spektralfarben das gleiche Vorzeichen hat, annullieren sich an den einen Stellen die Doppelbrechungen der Flüssigkeit und des Glases für Rot und verstärken sich für Blau, an den anderen Stellen heben sie sich für Blau auf und verstärken sich im Rot. Die Unterschiede sind zumal bei intensiver Beleuchtung sehr stark. In dieser Eigentümlichkeit des Anilinblaus hat man ein Mittel in der Hand, sehr schwache Doppelbrechungen (sofern sie nicht selbst die gleiche Anomalie zeigen) nachzuweisen und ihren Charakter zu bestimmen. Auch zur genauen Einstellung von doppelbrechenden Platten in die Auslöschungsstellung ist es vielleicht anstelle der Bertrandschen Doppelquarzplatte zu verwenden.

Bringt man einen Tropfen konzentrierten Anilinblausols im Polarisationsmikroskop zwischen gekreuzte Nikols, so erkennt man meist die infolge des Verdunstens von Alkohol auftretende lebhafte Bewegung, besonders bei sehr intensiver Beleuchtung, an den lebhaften blauen und roten Farben. Die geringen Spannungen, die die Kondensatoren oder Objektive meist besitzen, genügen bereits, den oben für den Aufsaugeversuch beschriebenen Effekt zu bewirken. Häufig bildet sich um einen langsam auf den Objektträger gebrachten Tropfen eine undurchlässige Membran des Farbstoffes, die die weitere Verdunstung hindert. Die ruhende Flüssigkeit ist völlig optisch isotrop. Reisst man nun an irgendeiner Stelle mit einer Nadel ein Loch in diese Membran, so beginnt dort sofort eine lebhafte Wirbelbewegung. Dauernd strömt an der Oberfläche Flüssigkeit von der Mitte nach dem Rande des Loches hin, um innerhalb des Tropfens von da wieder zurückzukehren. Die Verteilung der Doppelbrechung ist hier im Kleinen die gleiche wie bei dem Aufsaugeversuch. Das Bild zwischen gekreuzten Nikols besteht auch hier aus einem dunklen Kreuze und zwei blauen und zwei

rot bis gelben Quadranten. Im einfachen polarisierten Lichte sieht man ein violettrotes Paar von Büscheln, die zur Polarisationsebene parallel stehen. Die Neigung zur Bildung derartiger Strukturen ist auch bei den Lösungen zu sehen, bei denen keine solche Membran entsteht und die infolgedessen lebhafte Verdunstungsbewegung zeigen. Im einfach polarisierten Licht erscheint das Gesichtsfeld erfüllt von dunkelroten Wellen, die parallel zur Polarisationsebene des Lichtes stehen.

Oft beginnt gleichzeitig der Farbstoff zu koagulieren. Die Koagulationsprodukte besitzen aber ganz merkwürdig faseriges Aussehen. Es bilden sich stärker und stärker werdende Fädchen, die oft zu watteähnlichen Flöckchen vereinigt sind. Die einzelnen Fädchen sind zwischen gekreuzten Nikols einheitlich auslöschend. Häufig sind je zwei zu einem vierstrahligen Sterne mit verdicktem Knoten vereinigt. In der heftig bewegten Flüssigkeit werden die freien Enden der Fäden lebhaft hin- und hergewirbelt, wobei häufig durch gegenseitige Verwicklung ein zusammenhängendes Netzwerk gebildet wird. Bei der Koagulation durch Elektrolytzusatz erhält man auch entweder Fäden, in denen die Stäbchen der Längsachse parallel stehen, oder Membranen, bei denen die Stäbchen in der Membranfläche liegen.

Im Ultramikroskop macht sich die Stäbchenform der Partikeln durch das starke Funkeln, d. h. durch das plötzliche Aufblitzen und plötzliche Verschwinden bemerkbar. Die Farbe der Teilchen erscheint orange, übereinstimmend mit der Farbe des metallischen Schillers. Genau wie beim Benzopurpurin ist diese optische Resonanz nur für das senkrecht zu den Stäbchen schwingende (ordentliche) Licht vorhanden. Bei der starken Neigung des Anilinblaus zur Stäbchenbildung sollte man vermuten, dass es eine grosse Kristallisationsfähigkeit besitzt. Doch war beim Eindunsten der alkoholischen Lösungen nie die Bildung von Kristallen zu beobachten.

Im Magnetfelde stellen sich die Stäbchen senkrecht zu den Kraftlinien, so dass das Sol für Rot positiv, für Blau negativ doppelbrechend ist. Beim Durchgang von Wechselstrom durch das Sol stellen sich die Teilchen parallel zu den Kraft- bzw. Stromlinien.

Schliesslich sei noch ein negativ ausgefallener Versuch erwähnt, Strömungsdoppelbrechung in Nebeln, d. h. also Anisotropie der dispersen Phase eines kolloiden Systems mit gasförmigem Dispersionsmittel nachzuweisen. Bloch[1]) war es gelungen, in Salmiaknebeln

---

[1]) Compt. rend. **146**, 970 (1908).

die unter dem Einfluss des elektrischen Feldes entstehende Doppelbrechung nachzuweisen. Er teilt auch mit, dass es Cotton gelungen sei, in Indigotinnebeln durch das Magnetfeld Doppelbrechung hervorzurufen. Zeemann[1]) hat die elektrische Doppelbrechung in Salmiaknebeln eingehend untersucht. Ich habe versucht, durch Strömung in Nebeln von Ammoniumchlorid, -nitrat, -acetat, -sulfat und von Chinon Doppelbrechung zu erzeugen. Die untersuchte Schicht war 1 mm breit und 10 mm dick. Das Strömungsgefälle muss also in dieser dünnen Schicht ziemlich stark gewesen sein. Trotzdem war eine Doppelbrechung nicht nachzuweisen.

III. Über die Entstehung und das Wesen der schlierenden Sole.

Über die Formart der dispersen Phase der V_2O_5-Sole Diesselhorst und Freundlich[2]) die Vermutung ausgesprochen, dass es sich nicht um Kristalle handle, sondern um anisotrope, amorphfeste Kolloidpartikeln. In diesen sollten die Moleküle nur mit einer Achse einander parallel liegen, so wie die Vorländer-Bosesche Theorie es von den kristallinischen Flüssigkeiten aussagt. Diese Aggregate monovektoriell parallel gelagerter Moleküle können nicht als Kristalle bezeichnet werden, weil sie keine Raumgitterstruktur besitzen. Die gegenseitige Verdrehung der Moleküle um die gemeinsame Achse und ihre Verschiebung gegeneinander längs dieser Achse lässt keine durch die ganze Masse hindurchsetzenden Scharen von Netzebenen entstehen.

Gegen diese Auffassung hat sich Reinders[3]) gewandt. Er hielt sie für eine unnötige Komplikation und glaubte mit der Annahme auszukommen, dass es sich um eine sehr langsam verlaufende Kristallisation handele. Zur Stützung dieser Anschauung stellte er eine Reihe schlierender Sole her, die zum Teil auch Doppelbrechung zeigten, und in denen die disperse Phase sicherlich kristallisiert ist, weil sie unter anderen Umständen (in schutzkolloidfreien Lösungen und eventuell bei höherer Temperatur) leicht in mikro- oder sogar makroskopischen Kristallen zu erhalten ist. Es lässt sich die Bildung der Bleijodid- und Kalomelsole in diesem Sinne etwa folgendermassen erklären: Mit dem Kristallisationsvorgang geht eine Adsorption des Schutzkolloids an die

[1]) Physik. Zeitschr. **13**, 913 (1912).
[2]) Physik. Zeitschr. **16**, 424 (1915).
[3]) Kolloid. Zeitschr. **21**, 161 (1917).

Kristallflächen Hand in Hand. Schliesslich sind diese Flächen derartig verunreinigt (die freien Valenzbeträge sind abgesättigt), dass das Kristallwachstum praktisch aufgehoben wird. Die Grösse der Kristalle nimmt nur noch unbedeutend zu. Analog kommt man mit der Vorstellung von einer einfachen Kristallisation bei den nach der Weimarnschen Methode hergestellten Solen vollständig aus. Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen mit Wasser wird die Löslichkeit des gelösten Stoffes herabgesetzt, so dass er auskristallisiert. Da die Löslichkeit sehr rasch praktisch Null wird, muss die Kristallisation sehr rasch erfolgen, und es entstehen nur kleine Kristalle, die nicht weiter wachsen können.

Auch bei den V_2O_5- und den anderen Solen findet höchstwahrscheinlich eine Kristallisation statt. Es sind jedoch viele Anzeichen dafür vorhanden, dass sie nicht das wichtigste Moment für das Wachstum der Stäbchen bildet. Vielmehr ist dieser Vorgang, wie bereits angedeutet, vermutlich eine gerichtete Koagulation, d. h. eine Aneinanderlagerung bereits vorhandener fester Partikeln zu grösseren Aggregaten. Sie erfolgt nicht wie gewöhnlich regellos, sondern nach bevorzugten Richtungen. Es ist nicht wahrscheinlich, dass sich die zu einem Stäbchen neu hinzutretende Partikel völlig dicht und vollkommen parallel (d. h. nach mehr als einer Achse parallel) anlagert, wodurch ein homogener Kristall entstehen würde. Da diese Koagulation wenigstens zum Teil reversibel ist, muss man annehmen, dass genau wie sonst durch sie nicht einfach grössere massive Primärteilchen, sondern Sekundärteilchen mit innerer Oberfläche gebildet werden, die aus locker aneinandergelagerten Primärteilchen bestehen. Die parallel richtende Kraft, die möglicherweise durch die Flüssigkeitsmoleküle der Zwischenschicht übertragen wird, wird dann nicht jene Beträge erreichen können, wie bei der Anlagerung von Molekülen und Ionen, durch die ein homogener Kristall wächst. Nur die besonders stark richtenden Kräfte werden wirksam sein können, und die Parallellagerung erfolgt nur nach der Hauptwachstumsachse. Um diese selbst können die Primärteile gegeneinander verdreht sein. Gleichartig mit einer gerichteten Koagulation würde eine gerichtete Adsorption von Kolloidteilchen eines anderen Stoffes sein. Ein solcher Vorgang wäre nach einer häufig ausgesprochenen Auffassung die pleochroitische Anfärbung von Kristallen und Pflanzenfasern durch kolloide Farbstoffe. Sie soll nach dieser Ansicht dadurch zustande kommen, dass die an und für sich pleochroitischen Farbstoffteilchen parallel angelagert werden. Die bekannten gesetzmässigen Verwachsungen verschiedener Kristalle kann

man sich auch entstanden denken durch eine gerichtete Adsorption der Kristallkeime. Die Kristallisation selbst ist eine gerichtete Adsorption der gleichartigen Moleküle bzw. Ionen. Zur Erklärung der Parallelstellung ist nicht unbedingt notwendig, das Vorhandensein vektorieller Kräfte anzunehmen. Es ist wohl denkbar, dass die Anlagerung stäbchenförmiger Primärteile allein unter dem Einfluss allseitig wirkender Kräfte erfolgt, Gleichgewicht aber erst in der Parallelstellung eingetreten ist. Das ausgesprochene Längswachstum der Stäbchen beweist aber, dass die Anlagerung grösstenteils in der Achsenrichtung erfolgt und nicht senkrecht zu ihr, was mehr für die Wirksamkeit polarer Kräfte spricht. Man kann die so entstandenen Aggregate anschaulich vergleichen mit einem Bündel Bleistifte, die mit ihrer Längsrichtung sämtlich parallel liegen, die Aufschrift aber nach verschiedenen Seiten tragen [1]. Ein solcher Vorgang ist als Koagulation zu bezeichnen, weil die zusammentretenden Teilchen Kolloiddimensionen haben und unter Bildung kapillarer Zwischenräume nicht zu einheitlichen Gittern zusammentreten. Bezüglich der monovektoriellen Parallellagerung unterscheidet er sich von einer gewöhnlichen Koagulation und ähnelt einer echten Kristallisation.

Die Elementarteile können Kriställchen sein, doch ist dies nicht notwendig der Fall. Es ist wohl möglich, dass ihre Struktur wiederum der der Sekundärpartikeln gleicht. In ihnen wären die Moleküle nur mit einer Achse parallel gelagert. Sie wären anisotrop amorph-fest im Sinne von Diesselhorst und Freundlich. Die Zulassung einer solchen Möglichkeit ist sicherlich nicht mehr als unnötige Komplikation zu bezeichnen. Da wir die anisotrop amorphen Flüssigkeiten kennen, ist die Existenz der anisotrop-amorph-festen Körper als sicher anzusehen. Wie Professor H. Freundlich betont, ist ja nur notwendig, eine anisotrope Schmelze so stark abzuschrecken, dass sie als Glas erstarrt.

Vielleicht gibt es Möglichkeiten, derartige Strukturen zu erzwingen, vielleicht auch lassen sich diese bei der Bildung von kolloid gelösten Stoffen mit Erfolg anwenden. Jedenfalls ist zu erwarten, dass es auch Stoffe geben wird, bei denen die Bildung des anisotrop-amorphen Zustandes spontan erfolgt. Natürlich müssen solche Stoffe stark anisotrope oder polare Moleküle besitzen. Zur Erklärung des Paramagnetismus ist man ja ohnehin gezwungen, solche polaren Moleküle

---

[1] Eventuell sind auch die Spitzen alle nach einer Seite gerichtet, doch ist noch kein Fall bekannt, für den eine derartige Anordnung bewiesen ist.

anzunehmen. Vielleicht steht die Tatsache, dass stark gefärbte Substanzen in der Regel paramagnetisch sind, damit in Zusammenhang, dass die meisten und vor allem die typischen Bildner anisotroper Sole stark gefärbt sind[1]. Schliesslich braucht die Polarität nicht magnetischer Natur zu sein, sie kann auch elektrischer Natur sein.

Von der eben angedeuteten Art von Kristallaggregaten führt eine fast kontinuierliche Reihe hin bis zu den anisotrop-amorph-festen Stoffen. Die Glieder dieser Reihe unterscheiden sich nur durch die abnehmende Grösse der sie aufbauenden Einzelteilchen. Besonders gut lassen sich die monovektoriell parallelen Aggregate von Kriställchen durch ihr Verhalten charakterisieren, das sie bei der Untersuchung eines einzelnen Aggregates oder einer Anzahl parallel stehender Aggregate mittels Röntgenstrahlen zeigen. Kristallanordnungen dieser Art sind in letzter Zeit im Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie in pflanzlichen und tierischen Fasern von R. O. Herzog und W. Jancke[2] nachgewiesen und von diesen sowie von Polanyi und Becker weiter untersucht worden. Sind, wie in diesem Falle, die Elementarteile des Aggregates Kriställchen von hinreichender Grösse, so hat man bei der Bestrahlung mit einem feinen Röntgenstrahlenbündel Interferenzbilder zu erwarten, die — wie von Herzog, Jancke und Polanyi[3] für eine Art der Diagramme bereits nachgewiesen wurde — aus der Annahme zu verstehen sind, dass die Scharen von Netzebenen Einhüllende von Kegeln sind, deren Achse die Symmetrieachse des Systems ist:

A. Bei der Bestrahlung mit weissem Röntgenlicht.

1. Parallel zur gemeinsamen Achse:

   Das Interferenzbild besteht aus konzentrischen Kreisen. Es entsteht aus dem ursprünglichen Laueschen Diagramm durch Drehung um den Röntgenstrahl als Achse. Es könnte auch dadurch erhalten werden, dass man einen einheitlichen Kristall während der Bestrahlung um den Strahl als Achse rotieren lässt.

2. Senkrecht zur gemeinsamen Achse:

   Das Diagramm besteht aus Linien, die sich im Zentrum schneiden. Die vollständigen Diagramme würden aus achtförmigen Kurven bestehen. Eine jede Ebenenschar findet in

---

[1] Benzopurpurin und Anilinblau haben sich allerdings — wenigstens in wässeriger Suspension — als diamagnetisch erwiesen.

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie 3, 196 (1920).

[3] Zeitschr. f. physik. Chemie 3, 343 (1920).

jeder Stellung eine Strahlenart von passender Wellenlänge, die Interferenzen gibt. Dies Diagramm könnte auch dadurch erhalten werden, das man einen einheitlichen Kristall während der Bestrahlung um eine Achse dreht, welche zu dem Primärstrahl senkrecht steht, wie es von Seemann[1]) ausgeführt wurde.

B. Bei der Bestrahlung mit monochromatischem Röntgenlicht.

1. Parallel zur Achse:

Nur durch Zufall können die Strahlen der gegebenen Wellenlänge an einer Ebenenschar Interferenzen geben, die symmetrisch um das Zentrum, d. h. zu einem Kreise um dies, angeordnet sind. Es wird dies nur dann der Fall sein, wenn zufällig Wellenlänge, Gitterkonstante und Neigungswinkel die Bedingung $2d \sin \alpha = n\lambda$ erfüllen.

2. Senkrecht zur Achse:

An jeder Ebenenschar gibt die angewandte Strahlenart nur in einer Stellung Interferenz. Von den Linien des Interferenzbildes A 2 bleiben nur einzelne Punkte übrig. Diese Punkte sind ähnlich angeordnet wie im ursprünglichen Laue-Diagramm, entsprechen aber natürlich der Symmetrie des Aggregates und nicht des einzelnen Kristalls. Diese Art von Diagrammen vor allem ist es gewesen, die von den genannten Forschern fast gleichzeitig mit Scherrer bei Zellulosefasern erhalten worden ist.

Von den Tatsachen, die zur Bildung dieser Auffassung geführt haben, sei in erster Linie die direkte Beobachtung eines Vorganges der beschriebenen Art im Ultramikroskop angeführt. Diesselhorst und Freundlich[2]) verfolgten die langsame Koagulation des Vanadinpentoxydsols im Ultramikroskop und fanden die gleichen Verhältnisse, wie sie Hekma[3]) bei der Fibrinkoagulation beobachtet hatte. In beiden Fällen ist die Aneinanderlagerung von stäbchenförmigen Elementen zu Ketten hintereinander oder auch seltener zu Bündeln nebeneinander zu beobachten. Auch das Zusammentreten zweier Stäbchen mit ihren Enden unter einem Winkel, die Bildung bäumchenförmiger Aggregate kann öfters beobachtet werden. Im letzteren Falle

---

[1]) Physik. Zeitschr. **20**, 169 (1919).
[2]) Internat. Zeitschr. f. physik.-chem. Biol. **3**, 47 (1916).
[3]) Biochem, Zeitschr. **73**, 370 u. folg. (1916).

ist also die Anlagerung nicht genau parallel erfolgt. Wahrscheinlich ist die Vereinigung auch nicht völlig starr, was für eine blosse Koagulation durchaus wahrscheinlich ist. Von einem einheitlichen V_2O_5-Kristall wird man kaum Biegsamkeit zu erwarten haben. Wohl ist das bei den Seifen der Fall, deren Kristalle ja biegsam bis zähflüssig sind. Bei diesen bleibt ebenso wie bei den alten konzentrierten V_2O_5-Solen eine einmal vorhandene Doppelbrechung lange Zeit bestehen. Die Länge der Stäbchen oder Fädchen muss also in beiden Fällen bedeutend sein. Dann gerade wird man erwarten, dass die Biegsamkeit sehr merklich ist. Tatsächlich stimmen — wie bereits oben mitgeteilt — in beiden Fällen die Richtungen des Wirbelsphärolithkreuzes mit den Polarisationsrichtungen nach dem Aufhören der lebhaften Bewegung völlig überein. Dies ist leicht dadurch zu erklären, dass die Teilchen, die die restierende Doppelbrechung verursachen, sich den Strömungslinien infolge ihrer Biegsamkeit vollständig anschmiegen.

Auch die unter dem Mikroskop verfolgbare Bildung fadenförmiger Koagulationsprodukte bei dem Anilinblausol sei als Stütze der vorgetragenen Anschauung angeführt.

Geht aus der Häufigkeit der im Ultramikroskop sichtbaren gerichteten Koagulation, aus der Biegsamkeit der Vanadinpentoxydpartikeln und aus der Bildung der Anilinblaufäden hervor, dass es sich nicht um die Beobachtung von Zufälligkeiten im Ultramikroskop handelt, so wird dies auch durch die von Diesselhorst, Freundlich und Leonhardt[1]) beschriebene Bildung eines Sols mit sehr langen Stäbchen durch dreimaliges Ausfällen und Wiederpeptisieren eines Sols bewiesen, das ursprünglich ultramikroskopisch zwar deutlich das Funkeln der einzelnen Teilchen, nicht aber längere Stäbchen zeigte.

Aber nicht nur aus der Bildung durch Koagulationsvorgänge und aus der Biegsamkeit kann man die angegebene Struktur der stäbchenförmigen Kolloidpartikeln erkennen, sondern auch aus ihrem Zerfall, ihrer Peptisierbarkeit. Wie bereits angegeben, nimmt die Doppelbrechung nachträglich verdünnter, alter Vanadinpentoxydsole und ebenso alter Eisenhydroxydsole und konzentrierter Benzopurpurinlösungen im Laufe längerer oder kürzerer Zeit wesentlich ab. Ist die Doppelbrechung das Resultat der richtenden Kraft einerseits und der desorientierenden Brownschen Molekularbewegung andererseits, so ist eine Verminderung der Doppelbrechung beim Strömen cet. par. (gleiche

[1]) Elster-Geitel-Festschrift S. 477.

Konzentration, gleiche Schichtdicke, annähernd gleicher Bewegungszustand) nur auf eine Verstärkung der Molekularbewegung oder auf eine Verminderung der richtenden Kraft infolge Verkürzung der Stäbchen zurückzuführen. Dies kann aber nur durch eine Aufteilung zusammengesetzter Sekundärpartikeln erklärt werden. Solche Veränderlichkeit kolloid gelöster Stoffe ist ja anderweitig zur Genüge bekannt. Die molekulare Löslichkeit des Vanadinpentoxyds und des Eisenhydroxyds ist sicherlich zu gering, um zur Erklärung dieser Erscheinung herangezogen zu werden.

Die Bildung der Stäbchensole des Benzopurpurins ist sicherlich in gewissem Sinne als Koagulation anzusprechen. Da auch reine Benzopurpurinlösungen nicht zu dialysieren vermögen[1]), wird man sie mit Recht als kolloid ansprechen. Eine durch Elektrolytzusatz hervorgebrachte Vergröberung würde man aber — wenn man nichts von der Stäbchenform der entstehenden Teilchen gewusst hätte — unbedenklich als Koagulation bezeichnet haben. Es dürfte kaum möglich sein, sie als eine Ausfällung durch „Löslichkeitserniedrigung" zu erklären, wie sie ja auch bei Salzen bekannt ist. Es mag schliesslich beiden Arten der Ausscheidung ein gleiches Prinzip zugrunde liegen; denn die Analogien von Kristallisation und Koagulation sind oft sehr weitgehend, wie vor allem von Duclaux[2]) betont wurde. Schliesslich ist auch vorauszusehen, dass es Vorgänge geben wird, die Zwischenstufen zwischen Kristallisation und Koagulation darstellen. Diese Zwischenstufen können verschiedener Art sein und tragen gleichzeitig die Merkmale der beiden Arten der Abscheidung. Unter Kristallisation versteht man gemeinhin den Zusammentritt von Teilchen von Moleküldimensionen[3]) zu völlig dichten, einheitlichen Raumgittern. Mit Koagulation bezeichnet man meist das ungeregelte Zusammentreten von Kolloidteilchen unter Bildung von Kapillarinterstitien. Von den Zwischenfällen seien die erwähnt, dass 1. Teilchen von Kolloiddimensionen völlig dicht zu einheitlichen Gittern zusammentreten; 2. dass Kolloidteilchen unter Bildung von kapillaren Zwischenräumen völlig (d. h. nach mehr als einer Achse) parallel zusammentreten. Sie bilden ein unterbrochenes Gitter, wenn sie selbst Gitter darstellen, oder im anderen Falle ein sehr weitmaschiges, dessen Gitter konstante Kolloiddimensionen hat. Auch der oben eingehend besprochene Fall, dass

---

[1]) Z. B. W. Biltz, Zeitschr. f. physik. Chemie 68, 371 (1910).

[2]) Kolloid Zeitschr. 7, 81 (1910).

[3]) Unter Molekulardimensionen werden die Dimensionen der Moleküle mit nicht sehr hohem Molekulargewicht bezeichnet.

Kolloidteilchen (kristallisierte und anisotrop-amorph-feste) nur nach einer Achse parallel um diese verdreht und längs derselben verschoben unter Bildung von Kapillarzwischenräumen oder auch völlig dicht zusammentreten, ist dieser Art. (Natürlich kann man sich Zwischenstufen auch von der Art denken, dass die Teilchen- oder Abstandsdimensionen zwischen Molekular- und Kolloiddimensionen liegen.) Der erste Fall dürfte in der Kristallisation hochmolekularer Stoffe verwirklicht sein. Die Kristallisation von Farbstoffen wie Benzopurpurin, von Eiweisskörpern, Gerbsäure usw., die Struktur der Zeolithe und ähnlicher Stoffe dürfte nach solchen Gesichtspunkten zu betrachten sein.

Zusammenfassung.

1. Die von Diesselhorst, Freundlich und Leonhardt an V_2O_5-Solen entdeckte Strömungsdoppelbrechung wurde auch an folgenden Solen nachgewiesen: Seifenlösungen, Tonsuspensionen, Sole von $AgCNO$, Benzopurpurin, Benzobraun, Primulin, alizarinsulfosaurem *Na*, Alizarin, *p*-Azoxyphenetol, *p*-Azoxyanisol, Anthracen, Cerasinorange und Anilinblau.

2. Es wurden einige Beobachtungen über die räumliche Verteilung der Doppelbrechung in bewegten Solen angestellt. Beim Aufsaugen und in Flüssigkeitswirbeln wurden Erscheinungen beobachtet, die mit den Achsenbildern einachsiger Kristalle im konvergenten Lichte weitgehende Analogien aufweisen. Sie sind als Methoden zum Nachweis von Strömungsdoppelbrechung und -pleochroismus und zur Bestimmung des Charakters derselben geeignet. Die Verdrehung des dunklen Kreuzes in Wirbeln gegen die Polarisationsrichtungen beweist, dass die Strömungsrichtung nicht immer mit einer der Hauptschwingungsrichtungen des Lichtes übereinzustimmen braucht. Die Übereinstimmung des Kreuzes mit den Polarisationsrichtungen bei alten V_2O_5-Solen und bei Seifenlösungen wird auf die Biegsamkeit der die Doppelbrechung bewirkenden Partikeln zurückgeführt.

3. Das Vorzeichen der Doppelbrechung in Seifenlösungen variiert mit dem Alter und der Konzentration. Es wurde die Möglichkeit entwickelt, diesen Vorzeichenwechsel — ebenso wie den von Schmauss, sowie Cotton und Mouton an Eisenhydroxydsolen im Magnetfelde beobachteten — folgendermassen zu erklären: Stäbchenförmige Kolloidpartikeln müssen sich mit ihrer Symmetrieachse in die Strömungs- bzw. Kraftlinienrichtung stellen, blättchenförmige Teilchen müssen sich

mit der Symmetrieachse senkrecht zu diesen Linien stellen. Gehen nun beim Kristall- bzw. Kolloidwachstum (Alterung) stäbchenförmige Teilchen in blättchenförmige über, d. h. ändert sich nur der Habitus, so muss der optische Charakter der Strömungs- oder Kraftlinien zuerst mit dem der Kolloidpartikeln übereinstimmen, nachher aber entgegengesetztes Vorzeichen haben.

4. Durch Eingiessen alkoholischer Anilinblaulösungen in Wasser hergestellte Sole zeigen beim Strömen stark negative Doppelbrechung im Rot, negativen Pleochroismus im Orange bis Grün und positive Doppelbrechung im Blau. Durch dieses optisch anomale Verhalten kommen anomale Interferenzfarben zustande. Die durch das Magnetfeld erzeugte optische Anisotropie hat entgegengesetztes Vorzeichen, d. h. die Kolloidpartikel stellt sich senkrecht zu den Kraftlinien. Dagegen stellt sie sich parallel zu den elektrischen Kraftlinien (Stromlinien).

5. Die negative Doppelbrechung der Benzopurpurinsole kann durch Erhitzen zum Verschwinden gebracht werden. Bei Elektrolytzusatz erscheint sie in der Kälte wieder. Die durch starken Elektrolytzusatz erhaltenen Koagulate geben beim Peptisieren Sole mit Strömungsdoppelbrechung, wenn der Elektrolytzusatz langsam (unter intermediärer Bildung von Stäbchensol) erfolgte oder wenn das Ausgangssol doppelbrechend war. Die durch Peptisation erhaltenen Sole zeigen keine Doppelbrechung, wenn die Koagulation rasch erfolgte und das Ausgangssol optisch isotrop war. Es lassen sich sowohl trübe als auch klare doppelbrechende Sole herstellen. Durch Ansäuern lassen sich die doppelbrechenden roten in doppelbrechende blaue Sole überführen. Der starke Pleochroismus hat ebenfalls stets negatives Vorzeichen. Im Sol verhalten sich die Teilchen diamagnetisch.

6. Eine einmal vorhandene Doppelbrechung in V_2O_5-Solen verschwindet umso langsamer, je älter und konzentrierter sie sind. Hochkonzentrierte alte V_2O_5-Sole und hochkonzentrierte, elektrolytarme Benzopurpurinlösungen zeigen die gleiche dauernde starke Doppelbrechung wie die kristallinischen Flüssigkeiten. Die durch den gleichen Bewegungszustand hervorgerufene Doppelbrechung nimmt bei nachträglich verdünnten alten V_2O_5, $Fe(OH)_3$ und Benzopurpurinsolen im Laufe der Zeit stark ab.

7. Das von W. Jancke nach Debye-Scherrer hergestellte Röntgendiagramm des aus Schmelzen kristallisierten V_2O_5 und der kolloiden, aus doppelbrechenden Solen gewonnenen Vanadinsäure sind die gleichen,

nur sind die bei dem letzteren erhaltenen Linien wesentlich breiter und schwächer.

8. Nach der von Diesselhorst und Freundlich gebildeten Anschauung besteht das Wachstum nichtkugeliger Kolloidpartikeln nicht in einer Kristallisation, sondern in einer Aneinanderlagerung nichtkugeliger Primärteilchen in Parallelstellung. Durch eine Reihe von Tatsachen wird die Richtigkeit dieser Ansicht in manchen Fällen mit der Erweiterung als erwiesen betrachtet, dass die Primärteile auch kristallisiert sein können, und dass sich nebenher ein Kristallisationsvorgang abspielen kann.

Azidität und Basizität.

Von

Rudolf Keller (Prag).

(Eingegangen am 21. 6. 21.)

In jüngster Zeit hat ein Biophysiker, R. Beutner[1]), ein gewesener Mitarbeiter des Rockefeller-Instituts in New York, eine Reihe von Potentialmessungen an leblosen Modellen veröffentlicht, die in der Biophysik das lebhafteste Interesse hervorgerufen haben, aber auch für die reine physikalische Chemie bedeutungsvoll sind. Von dem Gedanken ausgehend, gewisse merkwürdige Versuchsresultate der Physiologen an Nervenschnitten, Muskelschnitten und dergl. an konstruierten Ketten nachzuahmen und zu messen, hat er Konzentrationsketten hergestellt, die jenen von Nernst, Haber u. a. gleichen bis auf eine schlechtleitende, nichtwässerige Mittelschicht, die er zwischen die beiden verschieden konzentrierten wässerigen Lösungen einschaltete. Hierbei ergab sich neben anderen bemerkenswerten Tatsachen, dass es gleichgültig war, ob die konzentriertere Seite Säure, Base oder Neutralsalz enthielt. Der positive Pol war bei Mittelschichten vom Typus Salicylaldehyd — bei schwach saueren Mittelschichten nach Beutners Definition — immer auf der konzentrierteren Seite, bei anderen Mittelschichten vom Typus Anilin — schwach basisch — immer auf der Seite des verdünnteren Elektrolyten. Man weiss schon seit 1885, bzw. 1893 (Nernst, Thomson, Walden), dass Basen in Mitteln von niedrigerer Dielektrizitätskonstante, in denen sie nicht dissoziieren, keine Basen sind und Säuren keine Säuren. Hier jedoch wird etwas Neues demonstriert, nämlich dass Basen und Säuren nichtdissoziiert nicht bloss neutral sind. Es erscheinen bei Beutner — in die herrschende Lehre übertragen — die stärksten Säuren (Salzsäure,

---

[1]) Die Entstehung elektrischer Ströme in lebendem Gewebe, Stuttgart, Enke 1920.

Schwefelsäure) am Basenpol und die stärksten Basen (Kali und Natron) am Säurepol, je nach der Ladung der nichtwässerigen — niedrig dielektrischen — Mittelschicht. Seit langem haben ich und andere Experimentatoren Ähnliches, wenn auch nicht in so klarer, quantitativer Weise an grösseren Molekülkomplexen beobachtet, wir haben jedoch keine Beachtung gefunden, weil diese Tatsachen den herrschenden Vorurteilen zu widersprechen schienen.

Im allgemeinen hat Beutner bei den meisten seiner Modelle dieselben elektromotorischen Kräfte erhalten, die sich theoretisch aus Nernsts Ionenkonzentrationsgleichung ableiten lassen, nur bei einigen Anordnungen, namentlich bei der hier hervorgehobenen der positiven Säuren und negativen Basen, sind die erzielten Konzentrationseffekte geringer.

In zahlreichen eigenen Versuchen, die bis 1899 zurückreichen, habe ich mich bemüht, mikroskopische Verfahren auszuarbeiten, um die Elektrizitätspole der natürlichen pflanzlichen und tierischen Gewebe aufzufinden. Ich behandelte die Schnitte mit Salzen der Schwermetalle, zunächst der Edelmetalle und glaubte die Reduktionsorte, an denen sich das Metall ausschied, als Kathoden ansprechen zu können. Auch einige physiologische Tatsachen schienen damit übereinzustimmen. Trotzdem gab ich meine Versuche im Jahre 1902 entmutigt auf, da es sich zeigte, dass die Teerfarbstoffe sich absolut nicht so verhielten, wie man es erwarten musste, dass nämlich die „basischen" Farbstoffe am positiven Pol erschienen, statt am negativen, die sauren diffus färbten oder gar kathodisch. Die basischen Farbstoffe werden als Salze einer Farbbase mit einer Mineralsäure betrachtet, die sauren als Farbsäuren in Verbindung mit Alkali. Überdies findet man in sämtlichen Handbüchern der Kolloidchemie und Elektrochemie tatsächliche Angaben, dass Methylenblau zur Kathode wandert, die sauren Farbstoffe umgekehrt. Die ganze Einteilung der Farbstoffe in Säuren und Basen stammt aus den Jahren 1850—1880, in denen man rein konstitutionschemisch dachte und die organischen Verbindungen, auch die hochmolekularen, ein wenig gewaltsam in ein System einordnete, das eine möglichst vollständige Analogie mit einfachen anorganischen Salzen herstellen sollte.

Die Praxis der Färberei, übrigens auch einige Theoretiker wie beispielsweise Pelet-Jolivet[1]), haben sich wohl in den letzten zehn

---

[1]) Die Theorie des Färbeprozesses, Dresden 1910. Siehe auch Lehrbuch der Farbenchemie von E. Grandmougin und Georgievics, Leipzig und Wien 1913.

Jahren von diesem einfachen Schema emanzipiert, indem sie von den „sauren" und „basischen" Farbstoffen gewisse Farbstoffe als „direkte Baumwollfarbstoffe" oder „Salzfarben" absonderten, andere als Schwefelfarben, Küpenfarben, Beizenfarben, Entwicklungsfarben in separate Gruppen einordneten, um die technischen Resultate irgendwie in eine Regel zu bringen, die mit der Theorie besser harmonierte als die alte Einordnung in Basen und Säuren, aber dieses Kompromiss krankt noch immer daran, dass sich in der Praxis viele als „sauer" belassene Farbstoffe wie basische verhalten und andere umgekehrt und dass bei manchen Farbstoffen die chemische Natur kontrovers geblieben ist. So z. B. ist das Pyrrholblau von seinem Erfinder Paul Ehrlich, der doch als Konstitutionschemiker eine unbestrittene Autorität gewesen ist, als basischer Farbstoff bezeichnet worden, während man es gegenwärtig den saueren Farbstoffen zuordnet. Als ich 1916 meine Versuche von neuem aufnahm, war ich bereits ziemlich sicher, dass meine Pflanzenschnitte, ebenso gewisse tierische Präparate, die Elektrizitätspole richtig erkennen liessen. Inzwischen hatte ein Tierhistologe, Professor P. G. Unna in Hamburg, in dessen Schriften kein elektrochemisches Wort vorkommt, ein Verfahren zum Aufsuchen mikroskopischer Oxydations- und Reduktionsorte ausgearbeitet. Nicht nur war in Unnas prachtvoll dargestellten Präparaten eine sehr genaue Übereinstimmung des Reduktionsbildes mit dem Negativ des Oxydationsbildes zutage getreten, sondern Unnas Verfahren lieferte alsbald auch ebenso sinnfällige + und — Pflanzenbilder und diese Oxydationsbilder waren ausnahmslos identisch mit meinen Anoden, die Reduktionsbilder mit meinen Kathoden.

Aber noch immer war das Resultat der Färbungen mit Teerfarben mit diesen Elektrizitätspolen nicht in Übereinstimmung zu bringen. Im Gegenteil. Die meisten verhielten sich diametral entgegengesetzt und wanderten als Basen zum Säurepol, zur Anode. Im nächsten Jahre fand ich Querschnitte von Nadelhölzern auf, z. B. Zweigquerschnitte von Araucaria, der bekannten Ziertanne, die grössere Flächen gleichnamig geladen hatten (Holz + Bast —) und die ich mit den Messinstrumenten des freien Auges, mit dem Saitengalvanometer, Quadranten- und Kapillarelektrometer nachprüfen konnte. Es ergab sich, dass die allgemeine Angabe der Pflanzenphysiologien ungenau war, nicht einfach der Querschnitt war kathodisch, sondern die Anodizität des Holzes liess sich gegenüber der Kathodizität des Bastes scharf nachweisen, genau so, wie meine mikro-elektrochemische Methodik es ergeben hatte. Ich besass nun eine ganze Reihe von Versuchsobjekten, deren Elektro-

Topographie mir im Laufe der jahrelangen Versuche vollkommen vertraut geworden war — Querschnitte von Flieder, Schwertlilie, verschiedene Wurzeln, gewisse tierische Schnitte — und begann systematisch die ganze Reihe der histologischen „basischen" und „saueren" Farbstoffe bei ihnen anzuwenden. Es ergaben sich so überraschende und regelmässige Gegensätze zu der herrschenden Auffassung und zu den tatsächlichen Angaben der Handbücher, dass ich dieselben Farbstoffe der Reihe nach unter dem elektrischen Strom wandern lassen musste. Hierbei stellte es sich heraus (wie bereits an verschiedenen Stellen veröffentlicht), dass die Angaben der Handbücher unrichtig waren. Die meisten „basischen" Farbstoffe wandern zur Anode, einige „sauere" zur Kathode [1]).

Nach meinen ersten Veröffentlichungen kam es zutage, dass diese scheinbar paradoxen Beobachtungen nicht vollkommen isoliert waren. Der Physiologe A. Bethe veröffentlichte [2]) eine Arbeit über „Ladung und Umladung organischer Farbstoffe", die auf Beobachtungen des Jahres 1913 zurückging und über die bereits auf dem Internationalen Physiologenkongress in Groningen 1913 referiert worden war. Bethe hatte damals festgestellt, dass der basische Farbstoff Methylenblau (ebenso Toluidinblau, Pyronin) in schwach alkalischer oder in neutraler Kochsalzlösung teilweise zur Anode wandert. Da man in der Praxis wohl niemals salzfreie Lösungen anwendet, überdies viele Zellsäfte und Blut schwach alkalisch, jedenfalls aber neutralsalzhaltig sind, so war damit schon das paradoxe Verhalten der basischen Farbstoffe an den natürlichen Anoden der Organismen aufgehellt. Nun erhielt Bethe keine reine Wanderung zur Anode, sondern neben der bereits bekannten kathodischen Wanderung auch eine anodische. Vermutlich kam dies daher, dass er sehr verdünnte Lösungen anwandte. In diesen stark verdünnten Lösungen befindet sich die kolloide Phase des Farbstoffes, die in alkalischer oder Neutralsalzlösung anodisch wandert, gemischt mit der molekulardispersen, dissoziierten Phase, die elektrolytisch zerlegt wird, und wahrscheinlich das Farbkation zur Kathode entsendet. Es ist auch möglich, dass die molekulardisperse Phase — die Verbindung einer schwachen Base mit der starken Salzsäure — als saures Salz wirkt. In sauren Lösungen wandern fast alle gefärbten und ungefärbten Kolloide zur Kathode. Diese Erscheinung ist seit

---

[1]) Kolloid. Zeitschr. **25**, 60 (1919); **26**, 173 (1920); Biochem. Zeitschr. **115**, 134 (1921); Arch. f. mikroskop. Anatomie **95**, 61 (1921) u. a.

[2]) Kolloid. Zeitschr. **27**, 11 (1920).

Jahrzehnten bekannt, ich habe sie oft und oft bei Farbstoffen nachuntersucht.

Auch in Wo. Ostwalds Schriften über den fundamentalen Einfluss der Dispersität auf kolloide Eigenschaften finden sich gelegentliche Bemerkungen, dass die Ladung der Kolloide vom Dispersitätsgrad mit abhängt, Bemerkungen, die offenbar auf experimentelle Beobachtungen zurückzuführen sind.

In der kolloid-chemischen Literatur wird diese Beeinflussung der Kataphorese durch die Azidität oder Basizität des Dispersionsmittels bei amphoteren Substanzen als eine spezielle Kolloiderscheinung angesehen. Man übersieht dabei, dass auch die molekular-dispersen Stoffe sich im Grunde nicht anders verhalten, weiss doch jeder Chemiker, dass Eisen-Sauerstoffverbindungen in starken Säuren als Base wirken, in starken Basen als Säure, ebenso Blei, Chrom und andere Metalle von mittlerer Stellung in der Spannungsreihe. Neuestens ist sogar in Nernsts[1]) Laboratorium Wasserstoff im Lithiumhydrür als Säureanion festgestellt worden. Nun ist es für jeden, der das Problem eingehender betrachtet, klar, dass die Teerfarben — mit wenigen Ausnahmen wie etwa in der Pikrinsäuregruppe — typisch amphotere Stoffe sind. Die Idee ihrer Basizität oder Azidität entstammt der Zeit ihrer Entdeckung, die sehr absolute Ideen über chemische Bindungen hatte. Das vorerwähnte Methylenblau z. B. hat die (nicht ganz unbestrittene) Formel:

$$(CH_3)_2N-C_6H_3\begin{matrix}-N= \\ -\underset{\underset{Cl}{|}}{S}=\end{matrix}C_6H_3-N(CH_3)_2.$$

Eine Substanz mit vier methylierten Amidogruppen, die mit Salzsäure ein Chlorid bildet, musste von dem alten Schema als eine Base aufgefasst werden. Dagegen erscheint ein Farbstoff wie Kongorot mit der Formel:

$$C_6H_4N = N-C_{10}H_5{}^{NH_2}_{SO_3}Na$$
$$C_6H_4N = N-C_{10}H_5{}^{NH_2}_{SO_3}Na$$

als das Natriumsalz einer Sulfosäure.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 323 (1920).

Diese Überlegungen wurden einfach als selbstverständlich hingenommen und niemals experimentell systematisch nachgeprüft.

Bei dieser Einordnung spielt im Unterbewusstsein der Gedanke mit, die stark elektronegative Sulfogruppe mache den ganzen Farbradikalkomplex sauer, obzwar eigentlich die experimentelle Erfahrung uns sagen sollte, dass die Nachbarschaft einer stark elektronegativen Gruppe bei Stoffen von nicht sehr starker eigener Elektropolarität eine relative Elektropositivität der Nachbargruppe erzeugt, wie bei Eisen in der anorganischen, bei Eiweiss in der organischen Chemie. Aber es ist nicht notwendig, so weit zu gehen. Festgehalten muss nur werden, dass die Angaben über Säure- oder Basennatur einem Strukturbild äusserst hypothetischer Natur entstammen, dass auch kristallisierbare Salze kein Beweis sind für eine Analogisierung mit anorganischen Ionenverbindungen, sondern dass die klassische Theorie der Dissoziation fordert, die Azidität oder Basizität von Substanzen elektrometrisch zu definieren durch ihre Spannung gegenüber einer Normalelektrode, von der herrschenden Lehre einfach als Wasserstoffionenkonzentration definiert. Solche Messungen an den reinen Farbstoffen sind aber bisher meines Wissens nicht vorgenommen worden. Die vereinzelten Wasserstoffzahlen, die gelegentlich gemessen wurden, lassen keine merkbare Elektropolarität der Farbstoffe erkennen. Wenn Werner seine Untersuchungen an den Metallammoniaken vor der Entdeckung der Teerfarbstoffe gemacht hätte, so wäre es wohl niemals zu dem Vorurteil gekommen, die beiden Amidogruppen bei Methylenblau erzeugten eine Basizität, die Amidogruppen des Kongorots aber nicht. Überhaupt sind alle diese Verbindungen, wie zuerst Werner nachgewiesen hat, nicht so einfach, gleichsam monogam, aufzufassen, sondern in eine Vielheit von Haupt- und Nebenvalenzen eingeordnet, die nach allen Seiten räumlich ausstrahlen.

Die Elektropolarität der Farbstoffe, die ich seither in vielen Hunderten Versuchen nach mehreren voneinander unabhängigen Methoden untersucht habe, ist in den weitaus meisten Fällen keine feste konstitutive Funktion, sondern hängt von zahlreichen Nebenumständen ab, u. a. von der gröberen oder feineren Dispersion, und sogar von der Konzentration. Wir haben in Bethes Versuchen gesehen, dass ein blosser Zusatz an neutralem Kochsalz oder Natriumsulfat genügt, um neutralem oder kathodischem Methylenblau einen Wanderungsimpuls auch gleichzeitig zur Anode zu geben, so stark ist die durch Salzzusatz erzeugte gröbere Dispersität des Farbstoffes. In meinen eigenen Versuchen, in denen der Farbstoff in fester Form zwischen sehr nahen

Elektroden von 80 Volt Spannung mit dem Glasstab vorsichtig eingetragen, hierauf der Strom geschlossen wird, kommt diese Erscheinung noch stärker zur Geltung als bei Bethe, der die kolloide (grobdisperse) Phase nicht isoliert zu fassen bekam. Ich habe meine Methodik nicht bewusst diesem Zwecke angepasst, sondern hatte anfangs die Apparate nicht zur Verfügung, um in U-Rohren klare und eindeutige Bilder zu erhalten, ich arbeitete also auf kleinen mikroskopischen Objektträgern mit Staniolelektroden, um auf das einzelne Stromelement so viel Spannung zu erzielen, als für die direkte Sichtbarmachung der Kataphorese notwendig ist. Dieses Verfahren hatte jedoch starke Mängel und einer meiner im biologischen Präparat sichersten Farbstoffe, Pikrokarmin, wanderte unter den Staniolelektroden entgegengesetzt wie im Pflanzenschnitt, was ich auch in meiner Schrift von 1919[1]) hervorgehoben habe.

Erst im nächsten Jahr brachte der Mechaniker Woborschil[2]) jene Versuchsanordnung heraus, die mit voller Klarheit und Raschheit die kolloide Schliere nahezu für sich allein zu beobachten gestattet. Nunmehr wanderte auch das Pikrokarmin richtig und es herrschte vollkommene Übereinstimmung zwischen Stromversuch, biologischem Objekt und kapillar-elektrischer Probe auf Fliesspapier. Das Kataphorese-Verfahren Woborschils mit grobdispersen isolierten Kolloidschlieren unter hoher Spannung auf engem Gefälle brachte auch volle Klarheit über die kapillarelektrische Regel, die man in allen Handbüchern — nach Fichter-Sahlbom — ungenau angegeben findet.

Die ausgedehntesten Versuche über Kapillaranalyse hat Goppelsroeder[3]) unternommen, der ein dickleibiges Buch über diesen Gegenstand verfasst hat, in welchem die Zerlegung fast aller bekannten organischen und anorganischen Verbindungen tatsachengetreu, aber ohne ordnende Zusammenhänge wiedergegeben wurde. Goppelsroeders Schüler Fichter hatte den richtigen Gedanken, dass die Zerlegung der Lösungen durch Ansaugen im Fliesspapier kapillarelektrische Ursachen hatte. Da er in der Literatur überall ohne den geringsten Widerspruch die basischen Farbstoffe als ionendisperse Salze mit kathodischem Wanderungssinn angegeben fand, die sauren umgekehrt, so musste er naturgemäss die Kapillaritätsregel zunächst unrichtig ansehen. Der Zufall brachte es ferner mit sich, dass bei Eisen-

---

[1]) Neue Versuche über mikroskop. elektr. Nachweis, Wien 1919.

[2]) Im Physiologischen Institut der deutschen Universität zu Prag.

[3]) Kapillaranalyse, Dresden 1910.

hydroxydsol ein ähnlicher Irrtum sich in der Literatur unwidersprochen fortschleppte, während heute das negative Eisensol schon in die Handbücher Eingang gefunden hat. Fichter beauftragte seine Schülerin Sahlbom, die Kapillaritätsregel experimentell auszuarbeiten.

Sahlbom[1]) entledigte sich dieser Aufgabe mit grosser Gewissenhaftigkeit, so dass ihre Mitteilungen und Zeichnungen, gesehen mit unseren heutigen — in diesem Punkt namentlich durch Malarski in Godlewskis Laboratorium geförderten — Kenntnissen die richtige Kapillaritätsregel: unten die negativen, dann die neutralen, zu oberst die stark positiven Korpuskeln, ausnahmslos bestätigen. Wir wissen heute auch, dass Eisenhydroxydsol relativ positiver reagiert, je mehr Säure es enthält — ebenso wie Eiweiss, Gelatine und andere Kolloide, dagegen negativer wandert, je mehr Base es enthält. Da Malarski (siehe unten) gezeigt hat, dass schon 3—5 Filtrationen positives Eisenhydroxyd negativ (anodisch wandernd) machen, das Aufsaugen in Filtrierpapier aber in diesem Punkte vergleichbar ist einer vielfachen Filtration durch dünne Papierschnitte, so muss nach der richtigen Kapillarregel das Eisensol um so höher im Papier aufsteigen, je mehr Salzsäure es enthält. Genau dies zeigen die Zeichnungen an Sahlboms Hauptuntersuchungsobjekt Eisenhydroxyd. Auch die untersuchten Arsentrisulfidsole, Silbersole, und die geprüften vier Teerfarbstoffe verhalten sich nach der richtigen Regel, wenn man in Betracht zieht, dass die basischen Farbstoffe bestenfalls amphoter sind und sich im Papier auf anodischen Wanderungssinn laden, soweit sie nicht schon von Natur negativ sind.

Wenn man sich mit der Erfahrungstatsache befreundet, die übrigens auch schon von der klassischen Theorie gefordert wird, dass nicht dissoziierte, ja sogar im Gegenteil assoziierte Korpuskeln nicht mehr sauer oder basisch sind, sondern zunächst als Neutralkörper angesehen werden müssen, so versteht es sich von selbst, dass sie in saueren (elektrostatisch negativen) Dispersionsmitteln relativ positiv erscheinen, also zur Kathode wandern, in basischen umgekehrt. Es sind also die verschiedenen Hypothesen, wonach sie $H^{\cdot}$- bzw. OH'-Ionen adsorbieren und diesen ihre Ladung verdanken, entbehrlich.

In den Handbüchern erscheint als Fichter-Sahlbom-Regel nicht die auf Grund der neuen Erfahrungen ergänzte richtige Beschreibung der von diesen Autoren mitgeteilten Experimente, sondern die Angabe, dass positive Sole sich unten abscheiden, da sich anscheinend niemand

---

[1]) Kolloidchem. Beihefte **2**, 79 (1910).

die Mühe genommen hat, der Sache auf den Grund zu gehen. Während des Krieges haben Thomas und Garrard[1]), zwei amerikanische Autoren, deren Originalpublikation mir nicht zugänglich ist, die Fichter-Sahlbom-Regel als unrichtig bezeichnet.

Dort, wo Experimentatoren praktisch die Kapillarregel nachprüften, sind ihnen naturgemäss immer Unstimmigkeiten aufgefallen. So Wo. Ostwald[2]) beim Kongorubin, einem Indikator, der sauer blau und alkalisch rot ist. Der in Säure zur Kathode wandernde blaue Farbstoff erscheint unten, der im Papier positiv geladene, rot gewordene oben. Godlewski[3]) untersuchte die Kataphorese von Radiumemanationen, die infolge ihrer starken Ladungen sehr charakteristische verschiedene Wanderungsrichtungen aufweisen. Er fand, dass die Kapillaranalyse nach den Angaben der Handbücher nicht stimmte. Es erschienen naturgemäss auch bei ihm die — Emanationen unten, die + oben.

Ein anderer Radiologe, Paneth[4]), machte an Thoriumemanationen die analogen Erfahrungen wie Godlewski an Radium, das heisst, er fand die negativen und positiven Emanationen an den entgegengesetzten Punkten, wo sie von der alten Kapillarregel vermutet wurden und meint, dass „die Kapillarregel, die bei gewöhnlichen Kolloiden gute Dienste leistet, sich zur Bestimmung des Ladungssinnes der Radiokolloide nicht eignet". Ich selber hatte mich anfangs auch nicht entschliessen können, die Unrichtigkeit der Regel anzunehmen, als ich schon recht zahlreiche Gegenbeweise in Händen hatte. Ich schrieb in der ersten vorläufigen Mitteilung nur, dass in meinen Versuchen die Regel nicht stimmte.

Inzwischen habe ich viele Hunderte von Kapillarstreifen gesammelt, die gesamte Literatur darüber studiert, und habe die volle Sicherheit gewonnen, dass die richtige Kapillarregel so lautet, dass sowohl kolloide wie ionendisperse Stoffe beim Ansaugen in Filtrierpapier, Baumwolle, Glaswolle, Quarzsand, überhaupt von Stoffen mit der Dielektrizitätskonstante von rund 2—5, derart zerlegt werden, dass die anodisch wandernden gleich nach dem Ansaugen ausgefällt oder adsorbiert werden, die kationisch wandernden und neutralen mit dem Lösungsmittel aufsteigen. Der Mechanismus dieser Erscheinung hängt in

---

[1]) Referiert im Chem. Zentralbl. **114** (1918).
[2]) Kolloidchem. Studien am Kongorubin S. 264, Dresden 1919.
[3]) Kolloid. Zeitschr. **14**, 241 (1914).
[4]) Kolloid. Zeitschr. **13**, 300 (1913).

erster Linie offenbar mit der Differenz der Dielektrizitätskonstanten von Wasser und Kapillarstoff zusammen. Bei der Berührung lädt sich der Stoff mit höherer Dielektrizitätskonstante positiv (Gesetz von Coehn 1898)[1]. Wie in Versuchen von Malarski[2]) gezeigt worden ist, lädt sich dabei das Wasser positiv, d. h.: es werden Stoffe von nahezu neutralem Chemismus, wie z. B. Eisenhydroxyd, in solchem Wasser immer stärker negativ, anodisch wandernd, je mehr man das Wasser durch frische Filtermassen positiver macht. Durch dieses Positiverwerden des im Papier aufsteigenden Wassers erhalten schliesslich fast alle Stoffe bei längerem Ansaugen eine relativ anodische Ladung und das Wasser sendet einen schmalen Streifen voraus. Sie sind im Papier immer ein klein wenig nach der anodischen Seite verschoben, auch wenn sie in der Lösung vollkommen neutral oder schwach sauer waren, also ursprünglich von der Säure auf Wanderungssinn zur Kathode eingestellt gewesen waren.

Über den Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante und Oberflächenladung von heterogenen Phasen habe ich ausgedehnte Unfersuchungen angestellt, welche einen überraschend grossen, in den weitaus meisten Fällen ausschlaggebenden Einfluss dieser Konstante auf die Oberflächenladungen ergeben haben. Bei diesem Anlasse stellt es sich heraus, dass die Dielektrizitätskonstanten der weitaus meisten Stoffe, aller Farbstoffe, der meisten Kolloide, fast aller biochemischen Stoffe, überhaupt noch nicht gemessen sind. Auf meine Veranlassung sind solche Bestimmungen an Biokolloiden gegenwärtig im Gange und einige Resultate veröffentlicht[3]). Es ergaben sich hierbei einige interessante und überraschende Beobachtungen, aber auch einige bis jetzt noch nicht aufgeklärte Widersprüche. Jedenfalls ist es feststehend, dass diese wichtige Naturkonstante von der physikalischen Chemie bis auf die richtunggebenden Arbeiten P. Waldens[4]) vernachlässigt worden ist. Es wandern so ziemlich alle Kolloide in Stoffen von niederer Dielektrizitätskonstante Alkohol, Äther, Formaldehyd, Benzin, Benzol, zur Kathode, in Wasser, Formamid, Harnstofflösung, lauter Dispersionsmitteln von hoher Dielektrizitätskonstante zur Anode. Selbst einen so typischen elektronegativen Stoff wie Jod habe ich im Alkohol zur Wan-

---

[1]) Ann. d. Physik (1898).

[2]) Kolloid. Zeitschr. **23**, 113 (1918).

[3]) Biochem. Zeitschr. **115**, 134 (1921). Die Untersuchungen werden vom Privatdozenten Dr. R. Fürth und Frl. N. Weigner im Physik. Institut der Prager deutschen Universität ausgeführt.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 263 (1920).

derung nach der Kathode gebracht, also zu einem gleichsam basischen Verhalten. Dies ist ein noch nicht aufgeklärter Widerspruch gegen Coehns Ladungsgesetz, da Jod die Dielektrizitätskonstante 4 hat, Alkohol Dielektrizitätskonstante 25, also Jod auch dielektrisch zur Anode gehen sollte. Solche Ausnahmen scheint es einige zu geben, was aber erst nach Wiederholung der Versuche mit zuverlässig reinen Substanzen endgültig festgestellt werden kann. Ich habe über diese Zusammenhänge sehr zahlreiche Versuche teils durchgeführt, teils im Gange, die Priorität dieser Beobachtungen gehört jedoch ebensowenig mir, wie bei den vorstehend wiedergegebenen Untersuchungen über die Basizität der Farbkolloide, oder über die Kapillarregel. Schon im Jahre 1912 hat Ellis Ridsdale[1]) mitgeteilt, dass das Kontaktpotential Öl-Wasser fast nur von der Differenz der Dielektrizitätskonstante abhängig zu sein scheine. Er hat auch schon festgestellt, dass durch Ionenladung des Dispersionsmittels, also durch Säuren- und Basenzusatz, diese Oberflächenladung erhöht, erniedrigt, bzw. kompensiert werden kann, eine Beobachtung, die ich ebenfalls gemacht habe.

Wenn man sich erst einmal von dem Vorurteil freigemacht hat, nichtdissoziierten oder gar assoziierten (kolloiden) Lösungen und Dispersionen aus irgendwelchen Konstitutionshypothesen Azidität oder Alkalität zuzuschreiben, ein Verfahren, das eigentlich schon durch die klassische Dissoziationstheorie beseitigt sein sollte, so entdeckt man auf Schritt und Tritt, dass die experimentellen Tatsachen eine klare und unzweideutige Sprache sprechen, auch bei jenen Experimentatoren, die die Basennatur der sogenannten basischen Farbstoffe niemals bezweifeln. Der Biochemiker Neuberg[2]) z. B., der mit seinen Mitarbeitern zusammen den Mechanismus der Alkoholgärung aufhellte, fand, dass Basenzusatz die Alkoholbildung nach der Richtung einer grösseren Glycerinausbeute verschob. In 14 Versuchsreihen stimmen alle Experimente, auch mit den schwächsten Basen. Dann probierte er den „basischen“ Farbstoff Methylenblau, und zwar Chlorid und reine „Base“. Das Resultat ist rein negativ. In demselben Hefte der „Biochem. Zeitschrift“ (S. 120) findet sich eine Untersuchung von A. v. Szent-Györgyi über den Einfluss verschiedenartiger Salze auf die kataphoretische Polarität von Serumalbumin. Hier hat Methylenblauchlorid dieselbe Kurve wie Quecksilberchlorid und typisch saure Salze. Diese Beispiele liessen sich mit Leichtigkeit vervielfachen und zwar bei lauter Anhängern der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 78, 321 (1912).

[2]) Biochem. Zeitschr. 110, 214 (1920) (Neuberg und Ursum).

herrschenden Methodik. Auch Beutner gehört, obzwar er experimentell eigene Wege geht, durchaus zu den Bekennern der klassischen Lehre. Da er während des Krieges in Amerika arbeitete, so waren ihm offenbar Waldens abschliessende Arbeiten unbekannt. Das Wort „Kolloid", das Wort „Dielektrizitätskonstante", die Unterscheidung zwischen molekulardispersen, oder gar assoziierten Lösungen und Suspensionen ist ihm nicht gegenwärtig. Um so unverdächtiger ist seine Zeugenschaft. Ein grosser Teil der Beutnerschen Versuche sind unbewusste Umkehrungen der Waldenschen Experimente. Während dieser aus bekannten Daten über die Dielektrizitätskonstante den Dissoziations- oder Assoziationsfaktor bestimmte, hat Beutner durch Feststellung vollkommener Nichtdissoziation der stärksten Säuren und Basen die Dielektrizitätskonstante der Cuticula der Apfelhaut wenigstens schätzungsweise aufgehellt.

Auch wenn man — wie der Verfasser — nicht der Meinung ist, dass die Ionentheorie bedenkenlos auf Korpuskeln von milliardenfachem Rauminhalt der Salzionen mechanisch übertragen werden kann, und wenn man die Idee einer Verbindung von im Wasser gequollenem Eiweiss mit einem Wasserstoffion — auf die sichtbare Welt übertragen: eine stöchiometrische Verbindung des Montblanc mit einem Sandkorn — ein wenig grotesk findet, so ist es doch klar, dass die Frage der richtigen Erfassung der Kolloidladung für Theorie und Praxis der Adsorption, der Dialyse, der Färbung, der biophysikalischen Kolloidtransporte von Nahrungsmitteln, Giftstoffen, Schutzstoffen, von fundamentaler Wichtigkeit ist.

Zurückkehrend zum Ausgangspunkt dieser Mitteilung sei hervorgehoben, dass Beutners Arbeit mit ihren Hunderten von genauen Potentialmessungen, die an der Hand der Gleichungen von Nernst, Planck, Haber ausgewertet werden, in der physikalisch-chemischen Zeitschriftenliteratur ausführlicher wiedergegeben und durch neue Experimente ergänzt werden sollte. Wir erkennen aus dieser Arbeit, dass der elektrische Ladungszustand eines Korpuskels in einem Dispersionsmittel keine so einfache Sache ist, wie sie den meisten bisher erschienen ist, sondern etwas Relatives, das vom Dispersionsmittel, dessen Eigenladung und dessen Dielektrizitätskonstante ebenso abhängt, wie von seinen eigenen inneren Konstitutionseigenschaften. Für die grobdispersen Kolloide ist dies längst bekannt, durch Beutner entsteht die Vermutung, dass auch verhältnismässig kleine Moleküle schon merkbare Oberflächenladungen relativ zum Dispersionsmittel aufweisen können. Über den Anteil der einzelnen Komponenten der Ladung,

erstens der inneren chemischen Konstitutionsladung, zweitens der Oberflächenladung gegenüber der chemischen Konstitutionsladung des Dispersionsmittels (also sauer oder basisch), drittens der Oberflächenladung aus dem Unterschied der Dielektrizitätskonstanten (nach Coehn) tappen wir noch ganz im Dunkeln. Eine Nebenfrucht der jüngsten Aufschlüsse über die Relativität der Elektropolarität — damit auch der Azidität — ist die voraussichtlich auch färbetechnisch eines Tages ausnützbare Tatsache, dass für die Anziehung zwischen Farbstoff und Zellulosefaser nicht bloss der reine Chemismus in Betracht zu ziehen ist, sondern ebenso die Differenz der Dielektrizitätskonstanten.

Zusammenfassung.

1. Für die Ermittlung des elektrischen Ladungssinnes bzw. der Azidität einer Kombination Gelöstes=Lösungsmittel ist nicht bloss die innere chemische Konstitution des Gelösten in Betracht zu ziehen, sondern ebenso die chemische Konstitution des Lösungsmittels, die insbesondere bei nahezu amphoterem Gelösten ausschlaggebend zu sein scheint.

2. Ferner kommt in Betracht die Differenz der Dielektrizitätskonstanten zwischen Gelöstem und Lösungsmittel nach dem Gesetz von Coehn (1898); auch diese tritt am wirkungsvollsten in Erscheinung bei amphoterem oder nicht dissoziiertem oder gar assoziiertem Gelösten. Sie scheint sich in der Grössenordnung von 60 oder 70 Millivolt zu bewegen.

3. Die sogenannten basischen Farbstoffe sind gewöhnlich in Wasser zur Anode wandernd, also nach der herrschenden Terminologie sauer, insbesondere die grobdispersen, nicht dissoziierten Farbkolloide; die sogenannten saueren Farbstoffe grösstenteils basisch oder amphoter. (Gewisse saure Farbstoffe z. B. Pikrinsäure, Martiusgelb, Aurantia, sind wirklich sauer, d. h. negativ und zur Anode wandernd.)

4. Die Kapillarregel von Fichter-Sahlbom (1911) ist genau richtig beschrieben, wird aber falsch definiert, da sich inzwischen die richtige Elektropolarität der Farbstoffe herausgestellt hat. Alle, die experimentell Kapillarversuche beschreiben, berichten ausnahmslos, dass sie die negativen Stoffe gleich nach dem Eintauchen auf dem Papierstreifen vorfinden, die neutralen oberhalb, die positiven ebenfalls oben, bei stark positiven mit einer Anschoppung ganz oben. In dieser richtigen Form gilt die Regel nicht bloss für Kolloide, sondern auch für

Ionendispersoide. Tatsächlich hat schon Goppelsroeder die stärksten Säuren unten, in der Anodenregion, vorgefunden, ebenso alle späteren Experimentatoren.

5. Selbst die stärksten Säuren und Basen, Salzsäure, Schwefelsäure, Kali, lassen sich im richtigen Dispersionsmittel auf den ihrer Natur entgegengesetzten Wanderungssinn bringen. Man kann Konzentrationsketten nach Beutner aufbauen, in denen die stärksten Säuren sich wie Basen verhalten und umgekehrt.

Prag, Mai 1921.

Bücherschau.

Einführung in die theoretische Physik von Dr. Cl. Schäfer. 2 Bände. Berlin, Vereinig. wissensch. Verl., 1921. Preis geh. M. 75.—.

Dem ersten Bande der Schäferschen Theoretischen Physik, der seinerzeit von anderer Seite bereits in dieser Zeitschrift vor sieben Jahren begrüsst wurde, ist nun der zweite, welcher die Theorie der Wärme und die Gastheorie enthält, gefolgt. Während das Gebiet des ersten Bandes, die Mechanik, bereits so weitgehend Domäne der Mathematiker geworden ist, dass sie zu ihrer Darstellung kaum mehr das erfordert, was der Physiker spezifisch-physikalisches Denken nennt, ist der zweite Band erfolgreich nur vom Fachphysiker zu schreiben, der die Bedürfnisse der Anwendung mathematischer Ansätze auf die Naturerscheinungen durch physikalische Erfahrung kennt. Die Tiefe und Klarheit mit der Schäfer die Wärmelehre und die kinetische Gastheorie bearbeitet, wie er aus den grundlegenden Bearbeitungen von Kirchhoff, Helmholtz, Boltzmann, Planck und anderen, welchen wir gleichzeitig grundlegende physikalische Ideen und mathematische Schärfe zu verdanken haben, das wesentlichste zusammenstellt und mit Takt auswählt, verdient grösste Anerkennung und wird dem Verfasser den Dank von Lehrern und Studierenden sichern. Hier finden sie eine mit pädagogischem Geschick ausgeführte generelle Verarbeitung der zum Teil in spezieller Monographie noch mehr ins einzelne gehenden Darstellungen der Pioniere der Theorie. Auch enthält diese „Einführung“, die auf 562 Seiten die beiden Gebiete behandelt, wie mir scheint an manchen Stellen besonders glücklich getroffene Darlegungen, wie z. B. die der Ableitung der Maxwellschen Verteilung, des Eingreifens der Quantentheorie.

Die Gliederung der Wärmelehre geschieht in 7 Kapiteln: Wärmeleitung, I. Hauptsatz, II. Hauptsatz, Physikalisch homogene Systeme, Physikalisch heterogene Systeme, Spezielle Systeme (Gase und Verdünnte Lösungen), Die chemische Affinität und das Wärmetheorem von Nernst. — Die Kinetische Theorie der Materie enthält als Unterkapitel: Die elementare kinetische Theorie der Gase, Entropie und Wahrscheinlichkeit, Statistische Mechanik, Eingreifen der Quantentheorie. *Erich Marx.*

Theoretische Physik II. Licht und Wärme von Prof. Gustav Jäger. 155 Seiten mit 47 Figuren. 5. Auflage. Berlin und Leipzig, Vereinigung wissenschaftlicher Verleger, 1921. Preis M. 2.10 + Teuerungszuschlag.

Die Neuauflage des wohlbekannten Kompendiums der theoretischen Physik von Jäger ist nicht wesentlich verändert. Es kann daher nur wiederholt auf dieses für Anfänger wegen seiner zwar knappen aber instruktiven Darstellung sehr empfehlenswerte Heft, das auch als bequeme Formelsammlung dienen kann, hingewiesen werden. Für spätere Auflagen wäre aber doch eine Modernisierung erwünscht, sowohl bezüglich der neuen Entwicklung der Optik, wie auch der der Wärmelehre, in welcher unbedingt Rücksicht auf den dritten Hauptsatz genommen werden müsste. *C. D.*
